# Ein Beitrag zur Kenntnis des Lupinins

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

**Kurt Höllwig**

aus Gettorf

---

**Marburg 1927**

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

# Ein Beitrag zur Kenntnis des Lupinins

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

**Kurt Höllwig**
aus Gettorf

**Marburg 1927**

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Als Dissertation angenommen am 27. Juli 1926.

Berichterstatter:
Herr Geh. Regierungsrat Prof. Dr. J. Gadamer.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Oktober 1926.

---

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem Bruder Otto

in Dankbarkeit

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556027_0048

# Inhaltsübersicht.

Seite

**Theoretischer Teil** . . . . . 7

**Experimenteller Teil** . . . . . 35

I. Darstellung des Lupinins . . . . . 35
Lupininpikrat . . . . . 37

II. Anhydrolupinin . . . . . 38
1. Darstellung des Anhydrolupinins . . . . . 38
Chlorplatinat des Anhydrolupinins . . . . . 38
Chloroaurat des Anhydrolupinins . . . . . 39
Jodmethylat des Anhydrolupinins . . . . . 39
2. Optisches Verhalten des Anhydrolupinins . . . . . 39

III. Lupinan . . . . . 40
1. Darstellung des Lupinans . . . . . 40
Lupinanchlorhydrat . . . . . 42
Lupinanpikrat . . . . . 42
Chloroaurat . . . . . 42
Chloroplatinat . . . . . 43
Jodmethylat . . . . . 43
2. Versuch das Lupinan zu spalten . . . . . 43
3. Oxydation des Lupinans mit Mercuriacetat . . . . 45

IV. Bromlupinin . . . . . 46
1. Darstellung von Bromlupinin . . . . . 46
a) mit Bromwasserstoffeisessig . . . . . 46
b) mit Phosphortribromid . . . . . 47
Bromlupiningoldchlorid . . . . . 48
2. Versuch zur Darstellung von Bromlupinin durch Einwirkung von Phosphortribromid auf bromwasserstoffsaures Lupinin bei Zimmertemperatur 49

V. Jodlupinin . . . . . 50

VI. Untersuchung der optischen Aktivität des Lupinins und seiner Halogenierungsprodukte . 51

VII. Oxydation des Lupinins mit Mercuriacetat . . . 52
1. Salze des Didehydrolupinins . . . . . 54
Chloroaurat . . . . . 54
Chloroplatinat . . . . . 54
Perchlorat . . . . . 54
Pikrat . . . . . 55

Seite

2. Optisches Verhalten des Didehydrolupinins . . . . 55
3. Mercurierung des Lupinins . . . . . 56
4. Reduktion der Didehydrobase mit Zink-Schwefelsäure bzw. Zink-Salzsäure . . . . . 57
5. Oxydation des Didehydrolupinins mit Kaliumpermanganat in Aceton . . . . . 58
6. Versuch, das Oxydationsprodukt des Didehydrolupinins zu verestern . . . . . 60
7. Versuch, den Ester in eine Nitrosoverbindung überzuführen . . . . . 62

VIII. Oxydation des Anhydrolupinins . . . . . 62
1. Darstellung . . . . . 62
2. Destillation des Oxydationsproduktes im Vakuum 65
3. Einwirkung von Hydroxylamin auf das Oxydationsprodukt des Anhydrolupinins . . . . . 67
4. Versuch, Salze des Körpers darzustellen . . . . . 68
5. Untersuchung des bei der Oxydation des Anhydrolupinins ausgeschiedenen Braunsteins . . . . . 70

IX . . . . . 72
1. Einwirkung von Mandelsäure auf Lupinin . . . . . 72
Brombestimmung . . . . . 72
2. Versuch, das Lupinin mit Acetylmandelsäurechlorid zu verestern . . . . . 74
Darstellung des Acetylmandelsäurechlorids . . 74
3. Einwirkung von mandelsaurem Silber auf Bromlupinin . . . . . 75
Goldsalz . . . . . 76

X. Einwirkung von mandelsaurem Silber auf Bromlupinin . . . . . 76

XI. Kondensation von Bromlupinin mit Piperidin . . 80
Chloroaurat . . . . . 81
Chloroplatinat . . . . . 87

XII. Kondensation von Bromlupinin mit Tetrahydrochinolin . . . . . 83

XIII. Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Lupinin . . . . . 84
Salze vom Chlorkohlensäureester des Lupinins 85
Chloroplatinat . . . . . 85
Pikrat . . . . . 86

## Theoretischer Teil.

Die Lupinen, die in verschiedenen Arten als Stickstoffsammler und Futterkräuter in großer Menge von der Landwirtschaft angebaut werden, haben schon mehrfach in Gestalt ihrer Samen den Gegenstand von Untersuchungen gebildet. Chemiker und Landwirt hatten erkannt, daß diese Samen wegen ihres hohen Gehaltes an Eiweiß ein Futtermittel von hohem Nährwert darstellen würden, wenn nicht alle Lupinenarten besonders in ihren Samen bittere Stoffe, Alkaloide, enthielten, die auf die Gesundheit des Viehes schädlich, oft sogar auch mit tödlichen Ausgang wirken. Es erscheint jedoch sehr zweifelhaft, ob gerade die Alkaloide die Ursache dieser gefährlichen Krankheit, der Lupinose, sind. Wahrscheinlich entsteht sie durch Toxalbumine, die aus Eiweiß durch einen fermentativen Prozeß entstehen und bei der Entbitterung mit entfernt werden. Wohl gelang es durch Auslaugen mit warmem Wasser die bitterschmeckenden Anteile und somit die schädigende Wirkung aus den Samen zu entfernen, allein die Kosten dieser Verfahren waren so hoch, daß die entbitterten Lupinensamen anderen Futtermitteln gegenüber nicht konkurrenzfähig auf den Markt gebracht werden konnten. Erst wenn es gelang, die Bitterwässer und damit die Alkaloide für die Technik

nutzbar zu machen, war daran zu denken, in den Lupinensamen ein preiswertes Futtermittel zu erhalten. Namhafte Chemiker hatten sich zwar bemüht, die in den einzelnen Lupinensamen vorkommenden Alkaloide zu erforschen. Wohl hatten sie Klarheit über das Verhalten der einzelnen Basen geschaffen, es war ihnen jedoch nicht gelungen, ihre Konstitution aufzuklären oder sie für die Technik zu verwerten. So schwand das Interesse für die den Leguminosen angehörenden Pflanzen, und erst im Kriege, als die Futtermittelknappheit ins Unermeßliche wuchs, wandte sich die Aufmerksamkeit der Chemiker und Landwirte erneut den Lupinen zu. In der Tat ist es schon gelungen, das Problem der Entbitterung technisch zu lösen, die nachträgliche Bildung von Eiweißgiften zu verhindern und Stengel und Hülsen der Lupinen in hochwertige Teere und eine Kohle zu verwandeln, die als Entfärbungsmittel für Flüssigkeiten um ein vielfaches leistungsfähiger ist, als die heute verwandten aktiven Kohlen.

Mein hochverehrter Lehrer, Herr Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. Gadamer hat es nun übernommen, Forschungen über die in der gelben Lupine, Lupinus luteus L., vorkommenden Alkaloide, Lupinin und Spartein, anzustellen, — und mich gemeinsam mit H. Steinsieck beauftragt, Untersuchungen über die Konstitution des Lupinins vorzunehmen.

Das Lupinin wurde 1835 von Cassola[1] aufgefunden und zum erstenmal vollkommen rein in Form rhombischer

[1] Arch. d. Pharm. 13, 308.

Kristalle von Liebscher 1880 erhalten. Die Base, die zwischen 68—69° schmilzt, wurde zuerst von Beyer[1], Schulz[2] und Siewert[3] analytisch bearbeitet.

Die von Beyer und Schulz für das Lupinin angegebenen Formeln

$C_{10}H_{23}O_2N$ mit 63,49 % C

und

$C_{10}H_{21}O_2N$ mit 64,17 % C

brauchen nach allen späteren Ermittelungen nicht mehr berücksichtigt zu werden. Zu einem anderen analytischen Ergebnis kam Siewert, der die Formel der Base mit $C_{10}H_{21}ON$ angab. Er stützte seine Formel auf Analysen, die einen Kohlenstoffgehalt von durchschnittlich 70,01 % und einen Wasserstoffgehalt von 11,9 % ergaben. Das von ihm verwandte Material war jedoch nicht rein, da dieses einen Schmelzpunkt hatte, der zwischen 42—58° lag. Erst Liebscher[4], der die Base rein in Händen hatte, sie genau beschrieb und analysierte, kam zu einem annähernd richtigen Ergebnis. Er drückte die Formel des Lupinins durch $C_{10}H_{20}ON$ aus. Nach dem Gesetze der paaren Atomzahlen konnte die Zusammensetzung des Alkaloids nach dieser Formel nicht möglich sein.

Sehr eingehende Untersuchungen des Lupinins stellte einige Jahre später Baumert[5] an. Aus seinen Analysen

---

[1] Landw. Versuchst. 10, 518 (1863) und 14, 168 (1867)

[2] Landwirtschaftliches Jahrbuch 1879, 37.

[3] Zeitschr. d. landw. Zentralverb. d. Prov. Sachsen 1868, 318 und Landw. Versuchst. 12, 306 und 321 (1865).

[4] Ber. d. landw. Inst. d. Univers. Halle a. S. 1, 2. Heft, 53 (1880).

[5] Landw. Versuchst. 27, 15 und Habilitationsschrift Halle a. S. 1881.

und dem Verhalten des Chloroplatinats der Base glaubte er, die empirische Formel des Lupinins mit $C_{21}H_{40}O_2N_2$ richtig anzugeben. Er übersah jedoch, daß die Platinchlorwasserstoffsäure entweder zwei Moleküle einer einsäurigen Base $C_xH_yON$ oder nur ein Molekül einer zweisäurigen Base $C_{2x}H_{2y}O_2N_2$ zu binden befähigt ist.

Am Ende des vorigen Jahrhunderts erschien dann eine Arbeit über das Lupinin von Berend[1], einem Schüler von E. Schmidt. Hinsichtlich der von Baumert aufgestellten Formel konnte er diese Angaben nur bestätigen. Auch Gerhard[2], der das Lupinin aus den Samen der schwarzen Lupine, Lupinus niger L., isolierte, gelangte bei seinen Analysen zu fast denselben Resultaten.

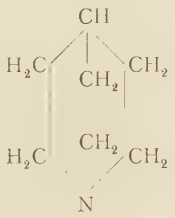
Eine sehr eingehende analytische Untersuchung des Lupinins nahmen dann R. Willstätter und F. Fourneau[3] vor. Die bisherige Annahme, daß das Lupinin ein Glycol und zwar ein Diaminoglycol mit 21 Kohlenstoffatomen im Molekül sein sollte, mußte aufgegeben werden, als Willstätter und Fourneau die Siedepunkte des Lupinins und einiger Umwandlungsprodukte feststellten. Diese Siedepunkte im Vergleich mit denen von Glycol und Diäthanolamin bewiesen, daß im Molekül der Base nur ein Atom Stickstoff und nur ein Atom Sauerstoff enthalten sein konnten. Daher gaben sie dem Lupinin die empirische Formel $C_{10}H_{19}ON$, die sich von der von Liebscher aufgestellten nur um ein Wasserstoffatom unterschied.

[1] Arch. d. Pharm. **235**, 262 (1897).
[2] Ebenda **235**, 262 (1897) und **242**, 409 (1904).
[3] Arch. d. Pharm. **240**, 335 (1902).

Übereinstimmend mit Baumert stellten sie fest, daß die Base den Stickstoff in tertiärer Bindung und den Sauerstoff in Form von Hydroxyl enthielt.

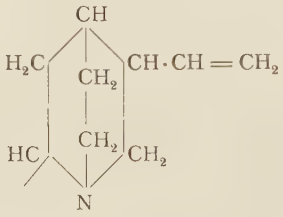
In einer ebenfalls von Willstätter und Fourneau[1] ausgeführten Arbeit gelangten diese Forscher durch Oxydation des Lupinins zu einer Säure und bewiesen damit, daß das Hydroxyl in Form einer primären alkoholischen Gruppe vorliegen mußte. Einen Aufschluß über die Ringverhältnisse im Lupinin ergab der Hofmannsche Abbau, den ebenfalls Willstätter und Fourneau mit der Base durchführten. Die erschöpfende Methylierung führte hierbei erst nach dreimaliger Addition von Halogenalkyl zu einer Abspaltung von Trimethylamin aus dem übrigen Molekularkomplex. Daher mußte das Stickstoffatom zwei Ringe schließen, und man durfte daher folgende Atomgruppierung annehmen:

Es sind also mindestens diese beiden kondensierten Ringe im Molekül vorhanden; also wahrscheinlich eine ähnliche Atomanordnung wie im Chinuclidin:



[1] Ber. 35, 1910 (1902).

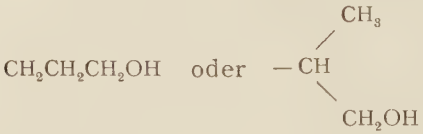
M. Freund und Rosenstein[1] gelangten bei der erschöpfenden Methylierung des Cinchonins zu einem ähnlichen Ergebnis, und W. v. Miller und G. Rhode[2] kamen später zu der jetzt allgemein angenommenen Ansicht, daß die eine Hälfte des Cinchonins ein bizyklisches Gebilde von folgender Formel ist:



Also ein $\beta$-Vinylchinuclidin darstellt. Es liegt nahe, im Lupinin ein analoges Ringsystem zu suchen.

Nimmt man den Dipiperidylring als gegeben an, so bleiben zur Vervollständigung der Formel noch als Substituent unterzubringen $C_3H_6OH$.

Liegt ein Monosubstituent vor, so kann es sich, da eine primäre Alkoholgruppe nachgewiesen ist, nur um



handeln.

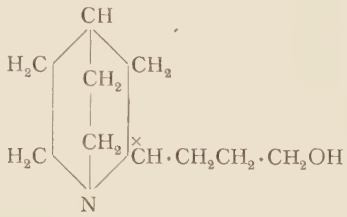
Einmal aus den vorliegenden Ergebnissen, dann aber auch aus weiter unten ausgeführten phylogenetischen

---

[1] Ber. **25**, 880 (1890) und Ann. d. Chem. **277**, 277 (1893).

[2] Ber. **27**, 1187 und 1279 (1894) und **28**, 1056 (1895).

Erwägungen heraus war es immerhin annehmbar, folgende Formel für das Lupinin zu diskutieren:




Diese Formel wird allem bislang Erwiesenen gerecht. Sie enthält ein bizyklisches Ringgebilde, in dem der Stickstoff tertiär gebunden ist und in dem dieser gleichzeitig zwei Ringe schließt. Der Sauerstoff ist als Hydroxyl und zwar in Form einer primären alkoholischen Gruppe eingefügt. Weiter mußte die Formel mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, da, wie schon Berend[1] feststellte, das Lupinin den polarisierten Lichtstrahl nach links dreht. Auch dieser Tatsache wird die Formel gerecht: sie enthält ein kernständiges asymmetrisches Kohlenstoffatom.

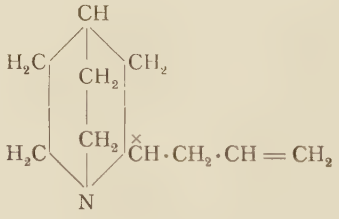
Das erforderliche Ausgangsmaterial, das Lupinin, gewann ich teils durch Entbitterung geschrotener Lupinensamen und Aufarbeiten der Extrakte nach einem Verfahren, über das H. Steinsieck in einer demnächst erscheinenden Arbeit ausführlich berichten wird. Die Hauptmenge analysenreinen Lupinins isolierte ich aus einem Rohalkaloidextrakt, das die chemische Fabrik E. Merck aus gelbem Lupinensamen gewonnen und uns zur Verfügung gestellt hatte[2]. Die Auf-

[1] Arch. **235**, 268 (1897).

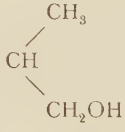
[2] Der chemischen Fabrik E. Merck sei an dieser Stelle für ihr freundliches Entgegenkommen bestens gedankt.

arbeitung des Rohalkaloidgemisches wird im experimentellen Teil beschrieben. Die vorliegende Base war fast farblos und hatte einen Schmelzpunkt von 68—69°.

Als ich das bereits von Willstätter und Fourneau[1] dargestellte Anhydrolupinin, $C_{10}H_{17}N$, das vorher der Vakuumdestillation unterworfen war, im polarisierten Lichtstrahl untersuchte, ergab sich die Tatsache, daß alle Lösungen dieser Base in verschiedener Konzentration, auch solche des salzsauren Salzes dieses Körpers, optisch inaktiv waren. Dies Verhalten war nicht mit der von uns aufgestellten Formel in Einklang zu bringen, wenn wir die Propylkette $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ in der $\alpha$- oder $\beta$-Stellung annahmen, denn in dieser blieb auch nach Abspaltung von Wasser das asymmetrische Kohlenstoffatom unberührt:

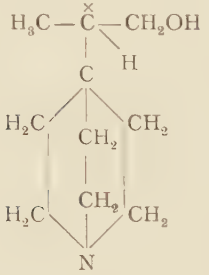


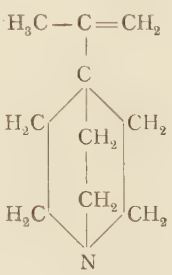
Die unverzweigte Kette in $\gamma$-Stellung zu suchen, war nicht angängig, da dieser Körper kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthielt. Es blieb daher nur noch übrig, den Substituenten $C_3H_6OH$ als Isopropyl



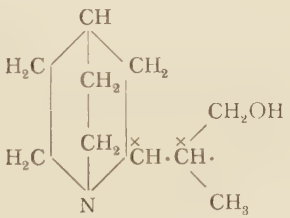
[1] Ber. **35**, 1910 (1904).

in den Dipiperidylring einzuführen. Am verständlichsten erschien es, ihn in die $\gamma$-Stellung zu verlegen. Diese Konfiguration weist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom auf und dieses erhält symmetrischen Bau, wenn aus dieser Molekel Wasser abgespalten wird:

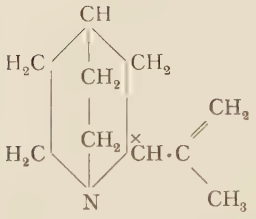




Anders wird es jedoch, wenn man die Isopropylkette in der $\alpha$- bzw. $\beta$-Stellung zum Stickstoff annimmt, da sich bei einer solchen Atomgruppierung in der Molekel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome befinden:



Spaltet man aus dieser Formel Wasser ab, so wird wohl die Asymmetrie des Kohlenstoffs in der Seitenkette aufgehoben, die des kernständigen Kohlenstoffatoms bleibt jedoch erhalten; der Körper müßte also optisch aktiv sein:



Gegen die Annahme der Seitenkette in der $\beta$-Stellung spricht aber die Tatsache, daß die Abspaltung von Halogenalkyl aus dem Jodmethylat des Lupininsäure-Methylesters nur sehr schwer durchzuführen war, während Willstätter[1] angibt, daß sich die Abspaltung von Jodmethyl aus $\beta$-Aminosäuren in allen anderen Fällen sehr glatt vollzieht.

Aus diesen Feststellungen und Erwägungen heraus sahen wir uns veranlaßt, die Seitenkette verzweigt in der $\gamma$-Stellung zum Sticktoff anzunehmen.

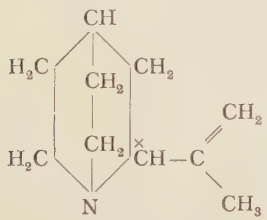
Die Beobachtung des optischen Verhaltens einiger Halogenderivate des Lupinins ergab weiterhin eine gewisse Stütze für diese Hypothese. Während das spezifische Drehungsvermögen des Lupinins selbst in 2,2% chloroformhaltiger Lösung mit $[\alpha]_D = -23{,}52^0$ ermittelt wurde, ergaben die unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Untersuchungen für Bromlupinin $[\alpha]_D = -42{,}88^0$ und für Jodlupinin $[\alpha]_D = -50{,}12^0$.

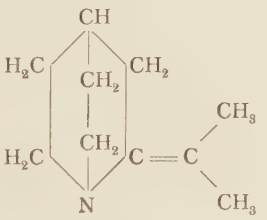
Die Erscheinung, daß das an Stelle des Hydroxyls eingeführte Halogen eine so bedeutende Erhöhung der spezifischen Drehung hervorruft, läßt darauf schließen, daß die primäre alkoholische Gruppe und

[1] Ber. **35**, 584, 591 (1902).

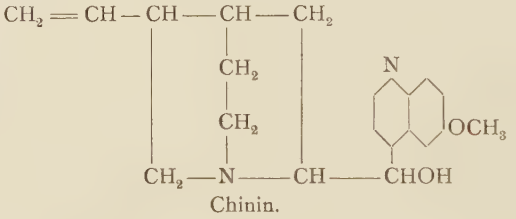
damit auch das eingeführte Halogen in unmittelbarer Nähe des asymmetrischen Kohlenstoffatoms stehen müssen. Das aber trifft bei Annahme der verzweigten Seitenkette zu.

Das Vertrauen zu dieser Konfiguration wurde jedoch erschüttert, als es H. Steinsieck gelang, zwei optisch isomere Lupininsäuren zu isolieren. Das salzsaure Salz der einen Lupininsäure hatte ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +64{,}25^0$, das der andern war $[\alpha]_D = -10{,}25^0$. Diese Tatsache ließ sich aber nur dann erklären, wenn das Molekül zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Da die bisher angenommene Formel mit der verzweigten Seitenkette in der $\gamma$-Stellung jedoch nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufwies, war die Diskutierung der Formel mit einer verzweigten Seitenkette in der $\alpha$-Stellung zum Stickstoff erforderlich. Alle bisherigen Feststellungen ließen sich mit dieser Formel in Einklang bringen; allein die optische Inaktivität des Anhydrolupinins blieb unverständlich. Nur wenn man der Doppelbindung die Fähigkeit zuerkannte, von seiner ursprünglichen Lage zum asymmetrischen, kernständigen Kohlenstoff zu wandern, konnte die Anhydrobase, da nunmehr auch das kernständige Kohlenstoffatom asymmetrischen Bau aufwies, optisch inaktv sein:

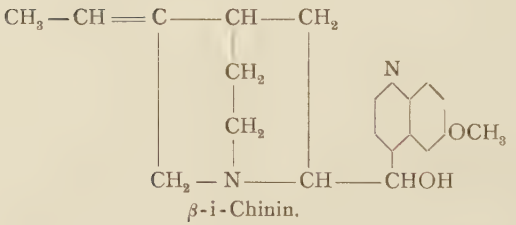


Diese Annahme fand eine Stütze in einer kürzlich von J. Suszko[1] erschienenen Arbeit, in der dieser nachwies, daß eine Wanderung der Doppelbindung zum Kern und umgekehrt tatsächlich stattfinden kann. Nach Untersuchungen dieses Forschers unterschieden sich Chinin und $\beta$-i-Chinin nur durch die Lage der Doppelbindung im Sinne folgender Formeln:

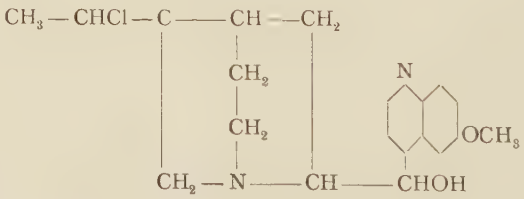


Chinin.



$\beta$-i-Chinin.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf diese Körper erhielt Suszko dieselben Produkte und zwar mit kalter konz. Salzsäure Hydrochlorchinin:



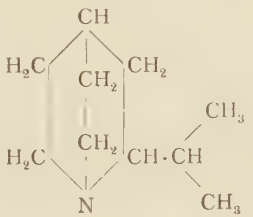
Da nach Königs aus Hydrochlorchinin mit alkoholischer Kalilauge Chinin regeneriert wird, so ist so-

[1] Bull. intern. akd. polon. des Scie. et Lettres 1925, 129—151.

wohl ein Übergang über Hydrojodchinin zu $\beta$-i-Chinin als auch umgekehrt über Hydrochlorchinin möglich. Nach diesen Tatsachen konnte auch die optische Inaktivität des Anhydrolupinins seine Erklärung finden.

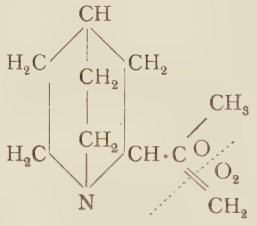
War in der Tat eine Wanderung der Doppelbindung eingetreten, so mußte hierüber das Reduktionsprodukt der Anhydrobase völlige Aufklärung geben. Dieser Körper, dem wir die Bezeichnung Lupinan, $C_{10}H_{19}N$, gaben, wurde durch katalytische Reduktion nach Paal-Skita erhalten und anschließend unter vermindertem Druck destilliert. Bei 9 mm Druck und $84{,}5^0$ ging die Base als farbloses, leicht bewegliches Öl über. Das Lupinan zeichnet sich wie das Anhydrolupinin durch narkotischen Geruch aus, ist aber im Gegensatz zu dieser Base an der Luft recht beständig und gibt ein kristallisierendes Pikrat. Die guten Eigenschaften des Lupinans und seiner Didehydrobase gegenüber fast allen anderen Umwandlungsprodukten des Lupinins lassen die Annahme zu, daß diese Körper zur weiteren Aufklärung der Konstitution besonders geeignet erscheinen.

Das Lupinan mußte also, wenn sich die Doppelbindung wirklich zum Kern hin verschoben hatte, einen Razemkörper vorstellen, der sich in seine optisch aktiven Komponenten spalten lassen mußte:

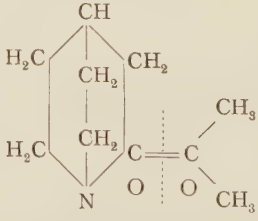


Die in dieser Richtung mit Wein- und $\alpha$-Campher-sulfosäure angestellten Versuche blieben ohne Erfolg.

Um einen weiteren Einblick in die Konstitution des Lupinins zu erhalten, wurde das Anhydrolupinin mit Kaliumpermanganat in Aceton oxydiert. Bei Einhaltung guter Kühlung war nach Verbrauch von 5 Sauerstoffatomen die Oxydation fast augenblicklich beendet. Der Anzahl der verbrauchten Sauerstoffatome nach sollte man erwarten, daß, einerlei ob die Seitenkette in der $\alpha$-, $\beta$- oder $\gamma$-Stellung zum Stickstoff steht, nur ein Methylketon entstanden sein konnte:



Erteilte man jedoch der Doppelbindung die Fähigkeit der Wanderung zum Kern, so konnte unter Abspaltung von Aceton ein zweites Keton bzw. Säureamid nachstehender Formel entstanden sein:



Die Eigenschaften des im Vakuum destillierten Körpers, sich aus salzsaurer Lösung ausschütteln zu lassen, sein nicht basischer Charakter, sein aromatischer Geruch

und seine große Flüchtigkeit, sprachen dafür, ein Keton in ihm zu suchen. Andererseits ließ die Unfähigkeit des Körpers, Salze zu bilden, auch auf ein Säureamid schließen. Die mit dem Körper ausgeführten Mikrostickstoffbestimmungen ergaben jedoch Werte, die zeigten, daß keines der beiden Ketone bzw. das Säureamid vorliegen konnte.

Unerklärlich blieb es, aus welchem Grunde in diesem Körper der Stickstoff nach Fritsch nicht nachweisbar war. Zwar ist dieser nach den Angaben von Dafert[1] für eine Reihe von Körpern nach dieser Methode nicht bestimmbar, doch ist bei den vorliegenden Ketonen kein Anlaß vorhanden, diese unter die von Dafert angegebenen Körper zu rechnen.

Unter Beibehaltung der Vermutung, daß das Oxydationsprodukt ein Keton darstellt, stand mit hoher Wahrscheinlichkeit fest, daß dieser Körper bei Einwirkung von Hydroxylamin ein Oxim geben mußte. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde im Vakuum destilliert. Zwischen 118—120° und 9 mm Druck ging ein fast farbloses, an der Luft unverändert bleibendes, zähflüssiges Öl über, das schwach basische Eigenschaften zeigte, von dem jedoch keine kristallisierenden Salze zu erhalten waren. Goldchlorid wurde bei geringer Erwärmung mit diesem Körper reduziert.

Die Gesamtanalysen ergaben folgende Resultate:

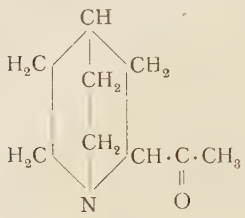
$$C = 51{,}6\ \%;\quad H = 10{,}3\ \%;\quad N = 9{,}85\ \%.$$

Legt man zunächst das Oxim I, $C_9H_{16}N_2O$, zugrunde,

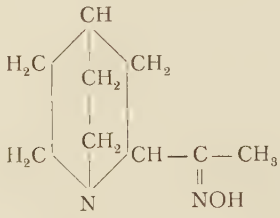
[1] Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 224.

das aus dem Methylketon entstehen muß, so beträgt der Gehalt an:

C = 64,7 %; H = 9,05 %; N = 16,78 %.



Keton I.

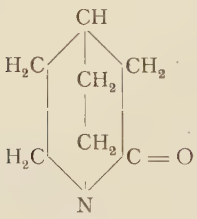


Oxim I.

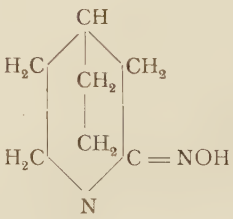
Das Keton II, das nach Abspalten von Aceton aus dem Molekularkomplex entstanden sein kann, muß ein Oxim (Oxim II) der Formel $C_7H_{12}N_2O$ geben, das

60,02 % C; 8,64 % H; 20,01 % N

enthält:



Keton II



Oxim II

Es erschien daher unwahrscheinlich, daß in diesem Körper eins der Oxime vorlag. Durch Ziehen der Quotienten aus den Ergebnissen der Analysen war es nicht möglich, eine Formel für den Körper aufzustellen. Welche Einwirkung das Hydroxylamin auf das Oxydationsprodukt gehabt hat, blieb ungeklärt.

Als dieser Körper der Analyse nach Fritsch unterworfen wurde, zeigte sich, daß der Stickstoff in ihm

genau wie bei dem Oxydationsprodukt nicht nachweisbar war. Das Ergebnis betrug in beiden Analysen nur 1,7 % Stickstoff. Da das eine Stickstoffatom direkt mit Sauerstoff verknüpft ist, so war es berechtigt, diesen Körper zu denjenigen von Dafert angegebenen zu rechnen, für die die Methode nach Fritsch versagt.

So schlugen Versuche, den Stickstoff im Acetoxim auf dieselbe Art zu bestimmen, fehl. Danach muß angenommen werden, daß der Stickstoff auch bei Oximen nach der Methode von Fritsch nicht nachweisbar ist. Unerklärlich blieb es jedoch auch hier, weshalb sich der Stickstoff des zweiten Atoms der Analyse entzog. Vielleicht ist das Molekül stickstofffrei. Nach diesen Feststellungen erscheint es am nächstliegendsten, in dem Oxydationsprodukt der Anhydrobase mit Kaliumpermanganat ein Keton zu suchen; jedoch muß die Klärung neuen Forschungen vorbehalten bleiben, wenn mehr Material zur Verfügung stehen wird.

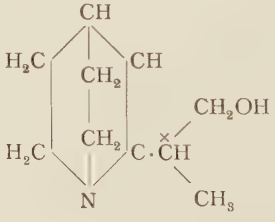
Eine weitere Stütze für die verzweigte Seitenkette gewährten die Beobachtungen, die bei der Oxydation des Lupinins mit Merkuriacetat gemacht wurden. Das von J. Gadamer[1] in der Alkaloidchemie als mildes Oxydationsmittel eingeführte Mercuriacetat zeigte auch dem Lupinin gegenüber erneut seine Brauchbarkeit. Aus der Molekel des Lupinins wurden bei Wasserbadtemperatur sehr glatt zwei Wasserstoffatome aboxydiert. Als das so erhaltene Didehydrolupinin im polarisierten Lichtstrahl in ätherischer Lösung untersucht wurde,

[1] Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. 29, 156 (1919).

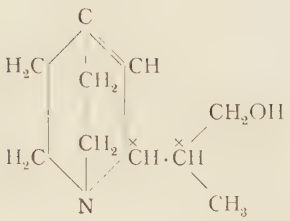
ergab sich die Tatsache, daß die Base nach rechts drehte; eine noch deutlichere Ablenkung nach derselben Richtung zeigte das salzsaure Salz.

Wenn man sich die Frage vorlegt, wo die Oxydation eingesetzt haben könnte, so darf man nach den Feststellungen von K. Winterfeldt, daß Methylpiperidin von Mercuriacetat überhaupt nicht angegriffen wird, annehmen, daß die Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen aus dem Kern sich dort vollzogen hat, wo die Seitenkette steht.

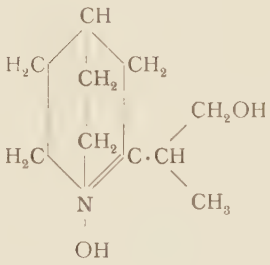
In diesem Falle wird die Asymmetrie des kernständigen Kohlenstoffatoms aufgehoben, die des Kohlenstoffatoms in der Seitenkeite bleibt jedoch erhalten. Daher mußte der Körper optisch aktiv sein:




Andererseits konnte die Veränderung des optischen Drehungsvermögens auch dadurch zustande kommen, daß in Nachbarschaft zum kernständigen asymmetrischen Kohlenstoffatom eine Doppelbindung eintrat. Denn eine solche würde die Aktivität des benachbarten Kohlenstoffatoms stark erhöhen. Ist also das asymmetrische Kohlenstoff am Kern rechtsdrehend, das seitenständige dagegen linksdrehend, so findet die Drehungsänderung ihre Erklärung:



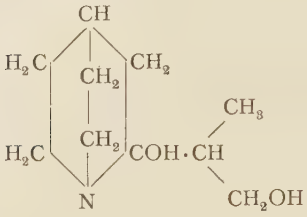
Weiterhin bestand noch die Möglichkeit, daß die Doppelbindung zwischen dem kernständigen asymmetrischen Kohlenstoffatom und dem Stickstoff eintrat. In diesem Falle mußte eine quartäre Ammoniumbase entstehen:



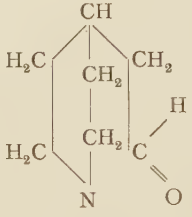
Eine Klärung dieser Verhältnisse konnte gefunden werden, wenn man die Didehydrobase der Reduktion unterwarf. War das kernständige asymmetrische Kohlenstoffatom direkt an der Doppelbindung beteiligt, so mußten bei der Reduktion zwei Lupinine entstehen. Nach der Reduktion war wiederum Drehungsänderung von rechts nach links eingetreten, jedoch war das spezifische Drehungsvermögen des reduzierten Körpers viel schwächer als das des Lupinins. Es gelang nicht, das Reduktionsprodukt, genau wie die Didehydrobase, im Vakuum zu destillieren. Die dargestellten Salze

ließen ebenfalls nicht den sicheren Schluß zu, ob zwei Lupinine entstanden waren.

Ihrem Verhalten nach durfte man annehmen, daß die Didehydrobase in wässerigem Alkali in der Carbinol- und nicht in der Aldehydform vorlag:

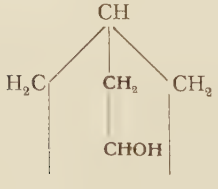


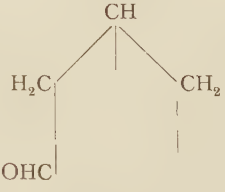

Carbinolform.




Aldehydform.

Die Bildung der Aldehydform ist auch unmöglich, wenn die Seitenkette in der $\alpha$-Stellung zum Stickstoff steht, wohl aber ist sie denkbar bei Stellung der Seitenkette in der $\beta$- oder $\gamma$-Stellung. Ausgeschlossen bleibt auch nicht die Möglichkeit, daß die Hydroxylgruppe an folgende C-Atome herantritt:




Unterwirft man das Didehydrolupinin der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton bei einer Temperatur, die am besten 5° nicht übersteigt, so werden bei fast gleichbleibender Reaktionsgeschwindigkeit vier Sauerstoffatome verbraucht. Das entstandene Produkt

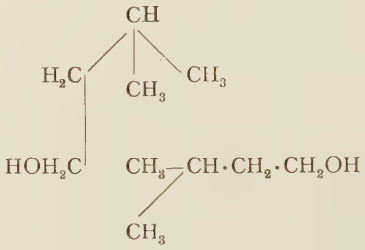
ist eine Säure. Nach Verbrauch der vier Sauerstoffatome vollzieht sich jedoch die Oxydation, wenn auch sehr viel langsamer, weiter. Es ist anzunehmen, daß die Oxydation auch an der primären alkoholischen Gruppe stattfindet. Da wie gesagt das Oxydationsprodukt eine Säure darstellt, so kann die Isopropylkette nicht in der $\beta$-Stellung zum Stickstoff stehen, da diese Konfiguration bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat überhaupt keine Säure liefern kann. Da andererseits keine Nitrosoverbindung entstand, die die $\gamma$-Stellung der Seitenkette hätte rechtfertigen können, so bleibt nur die Möglichkeit, die Isoproylkette in der $\alpha$-Stellung zum Stickstoff zu suchen.

Stellt man sich weiter die Frage: Wie kann das Lupinin in der Pflanze entstanden sein, so muß man folgende Erwägungen in Betracht ziehen. Da nämlich alle Alkaloide als integrierenden Bestandteil Stickstoff enthalten, so kann man hinsichtlich der Entstehung der Alkaloide in der Pflanze schließen, daß diese entweder Abbauprodukte der stickstoffhaltigen Eiweißkörper oder des Chlorophylls sind, oder aber, daß die Alkaloide Aufbauprodukte, parallel der Eiweißsynthese, von Assimilationsstoffen darstellen. Pictet[1] vertrat die Ansicht, daß die Alkaloide Abbau- und Umwandlungsprodukte der Eiweißkörper sind. Nach langjährigen Arbeiten ist J. Gadamer[2], der sich zunächst auch zu der Theorie von Pictet bekannt hatte, zu der festen Überzeugung gekommen, daß die Alkaloide und Proteine auf gemeinsame Urbausteine zurückzuführen und daß

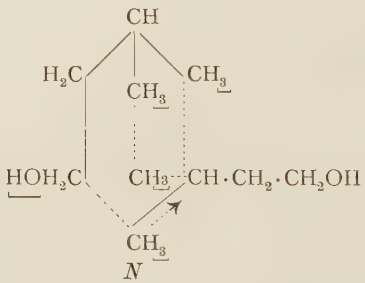
[1] Ber. **49**, 376 (1916).
[2] Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. **24**, 35 (1914).

demnach die Alkaloide nicht Abbau- sondern Aufbauprodukte der Pflanze sind.

Denkt man sich nun beim Lupinin zwei Molekel Isopropylcarbinol in nachstehender Konfiguration angeordnet:



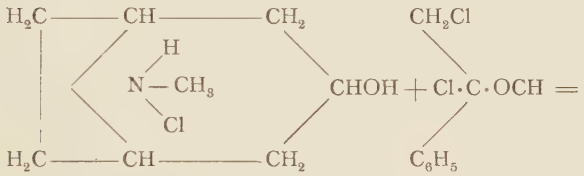
so entsteht ein Gebilde, das der angenommenen Formel bereits sehr ähnlich ist. Nimmt man ferner an, daß der weitere Aufbau zum Lupinin — der Eintritt von Stickstoff und der Ringschluß im Molekül — auf enzymatischen Vorgängen beruht, so gelangt man sehr einfach zur hypothetischen Formel der Base:

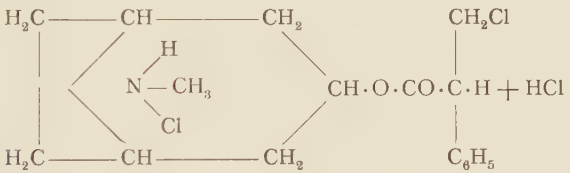


Neben diesen Arbeiten, die hauptsächlich der Aufklärung der Konstitution des Lupinins galten, war es von Interesse, Körper zu gewinnen, die geeignet erschienen, in der Therapie Verwendung zu finden. So

wurde einmal die primäre alkoholische Gruppe verestert, andererseits wurde versucht, durch Kondensation mit sekundären Basen zu physiologisch wirksamen Produkten zu gelangen.

Lupinin direkt mit Mandelsäure zu verestern, führte nicht zum Ziele; das Ausgangsmaterial wurde zurückerhalten. Wolffenstein und Mamlock[1] zeigten, daß sich Methyltropasäurechlorid und salzsaures Tropin zu Acetyltropin kondensieren, aus dem dann die Acetylgruppe abgespalten wird:



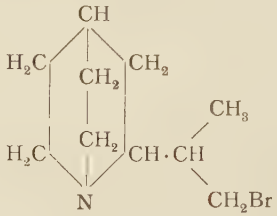


Ein von mir ganz analog vorgenommener Versuch mit Acetylmandelsäurechlorid und salzsaurem Lupinin scheiterte, auch hier fand keine Veresterung statt. Erst als ich Bromlupinin und mandelsaures Silber aufeinander einwirken ließ, gelang es, den Ester zu erhalten, der schwach anästhetisierende Eigenschaften besaß; die Akkommodation wurde jedoch durch eine 1%ige Lösung des Esters nicht verändert.

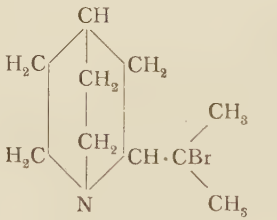
[1] Ber. 41, 725.

Mit Hilfe der von Kalle & Co.[1] hergestellten Halogenverbindung des Lupinins wurde versucht, diese der Grignard-Reaktion zu unterwerfen, um so Körper zu erhalten, die eine Synthese zu therapeutischen Produkten ermöglichten.

Von vornherein war es jedoch fraglich, ob die von Kalle & Co. dargestellten Körper folgende Konfiguration hatten:




Nach den von uns an diesen Produkten gemachten Beobachtungen liegen in ihnen wahrscheinlich Basen folgender Zusammensetzung vor:

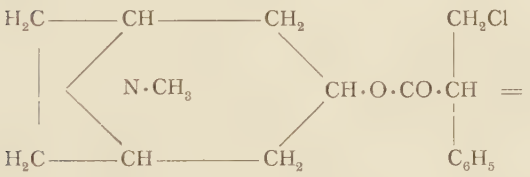


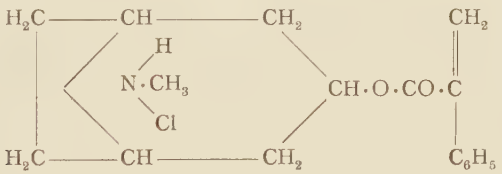

Alle Versuche jedoch, magnesiumorganische Verbindungen zu erhalten, mochten sie in äthyl- oder amylätherischer Lösung, bei gelinder Erwärmung oder bei Siedetemperatur des Äthers ausgeführt, oder

[1] D.R.P. 386936.

mochte das Magnesium mit Jod oder gar Jodmethyl zur Steigerung der Aktivität behandelt sein, scheiterten an der Tatsache, daß diese Halogenverbindungen eine intramolekulare Umwandlung in der Weise erfahren, daß sich aus dem Halogenlupinin ein Molekül Halogenwasserstoff abspaltet, das sich dann unter Salzbildung an das Stickstoffatom anlagert. Diese in Äther unlöslichen Produkte konnten als halogenwasserstoffsaure Salze des Anhydrolupinins identifiziert werden.

Eine ganz ähnliche Beobachtung machten Wolffenstein und Mamlock[1] beim $\beta$-Chlorhydrotropyltropein, das ebenfalls als freie Base eine analoge intramolekulare Umwandlung wie die Halogenprodukte des Lupinins durchmacht:



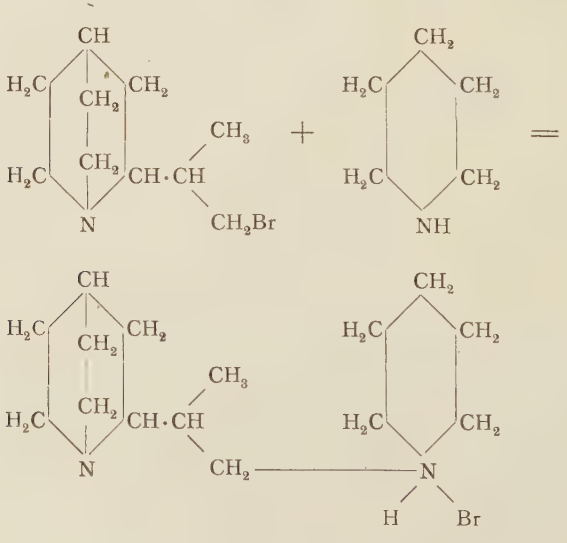


Dasselbe wurde beim $\beta$-Bromhydrotropyl-tropein beobachtet. Die Ursache des Austritts von Halogen mit einem benachbarten Wasserstoffatom glauben Wolffenstein und Mamlock durch die Nähe des

[1] Ber. 41, 725.

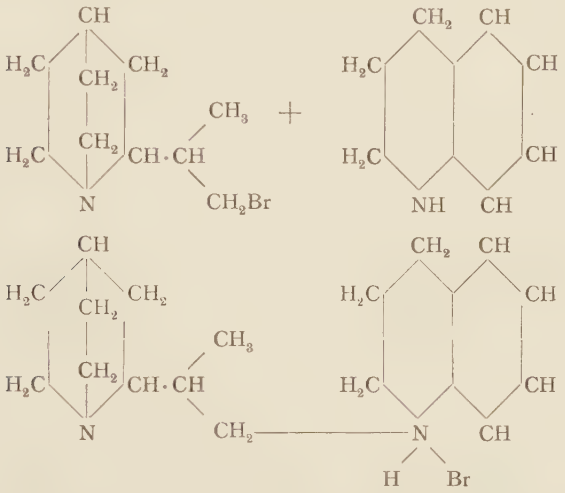
basischen Stickstoffatoms erklären zu können. Da bei der von uns angenommenen Formel für das Lupinin das Halogen ebenfalls in Nachbarschaft zum Stickstoff steht, darf die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus derselben Erwägung erfolgt sein. Diese Beobachtungen dürfen als eine neue Stütze dafür angesehen werden, die Seitenkette in der $\alpha$-Stellung zum Stickstoff anzunehmen.

Der so außerordentlich leicht erfolgte Übergang des Brom- bzw. Jodlupinins in Salze des Anhydrolupinins ließ es verlohnend erscheinen, diese Halogenverbindungen mit sekundären Basen, wie Piperidin, Tetrahydrochinilin und anderen zu kondensieren. Bei der Einwirkung von Piperidin auf Bromlupinin mußte man für den Fall, daß Kondensation eintrat, zu einem Körper gelangen, der ein Isomeres des Sparteins darstellt:

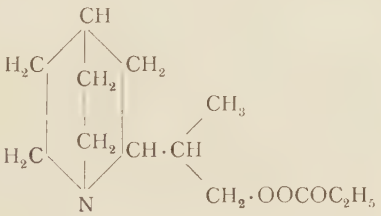


In der Tat entstand bei gelinder Erwärmung der freien Basen miteinander neben Piperidin-bromhydrat, das sich in feinen, farblosen Kristallen abschied, ein Kondensationsprodukt, das aber mit dem Spartein nicht identisch war.

Auf ganz ähnliche Weise gelang die Kondensation von Bromlupinin mit Tetrahydrochinolin:



Weiterhin war es von Interesse zu untersuchen, was geschehen würde, wenn man chlorkohlensaures Äthyl auf Lupinin einwirken läßt. Einmal konnte das Hydroxyl verestert werden unter Bildung eines Körpers der Formel:



Weiter war es aber möglich, daß das chlorkohlensaure Äthyl den Stickstoff angriff, eine Beobachtung, die J. Gadamer und F. Knoch[1] gemacht hatten, als sie den chlorkohlensauren Ester bei Gegenwart von wässerigem Alkali auf Bulbocapnin, Corydin, Laudanosin und andere einwirken ließen. Bei diesen Körpern wurde nicht etwa, wie man erwarten durfte, die Hydroxylgruppe carbäthoxyliert, sondern es entstand ein halogenfreier Körper, der nicht mehr zur Salzbildung befähigt war. Die chemische Indifferenz dieser Produkte konnte nur dadurch entstanden sein, daß das chlorkohlensaure Äthyl sich am Stickstoff angelagert hatte. Ebenso war es denkbar, daß bei Einwirkung von chlorkohlensaurem Äthyl auf Lupinin ein ähnlicher indifferenter Körper entstand. Das war jedoch nicht der Fall. Ganz eindeutig griff der Chlorkohlensäurester an der Hydroxylgruppe an und veresterte sie unter Bildung eines Carbäthoxylupinins.

An dieser Stelle mag ein Druckfehler Berichtigung finden, der sich in der erwähnten Arbeit von J. Gadamer und F. Knoch eingeschlichen hat. Auf Seite 146 in der allgemeinen Vorschrift muß es an Stelle 7 Mol Kalilauge 8 Mol heißen, denn zur Erzielung einer alkalischen Reaktion sind nicht 7, sondern mindestens 8 Mol Kalilauge erforderlich.

---

[1] Arch. d. Pharm. **259**, 135 (1921)

## Experimenteller Teil.

### I. Darstellung des Lupinins.

Die Firma E. Merck hatte es in dankenswerter Weise übernommen, aus einem Teil der im Institut lagernden Samen von Lupinus luteus L. die Alkaloide zu eliminieren. Das Rohalkaloidgemisch, das Lupinin und Spartein enthielt, wurde uns zur weiteren Aufarbeitung überlassen. Es stellte einen Kristallbrei dar, der mit einer braunen, sirupösen Masse durchsetzt war. Die Gesamtalkaloide wurden auf eine Nutsche gebracht, scharf abgesaugt, und die Kristalle unter häufigem Auflockern mit kaltem Petroläther gewaschen. Dadurch wurde der größte Teil des nicht kristallisierenden Anteils entfernt. Auf der Nutsche verblieben derbe, gelb bis gelbbraun gefärbte Kristalle von Lupinin. Sie wurden 15 Minuten lang in Petroläther gekocht. Die gesättigte, noch heiße Lösung von Lupinin in Petroläther wurde filtriert. Nach wenigen Minuten schied sich das Lupinin entweder in langen Nadeln oder in derben Rhomboedern aus. Nach nochmaligem, Umkristallieren aus siedendem Petroläther erhielten wir reinweiße Kristalle von Lupinin, die einen Schmelzpunkt von 68—69° hatten.

Der in dem Kolben verbliebene, in siedendem Petroläther unlösliche Teil wurde mit dem abgesaugten, nicht kristallisierenden Anteil, der in der Hauptsache Spartein enthält, vereinigt. Nach Entfernung des Petroläthers wurde dieser braune Sirup, aus dem sich auch bei längerem Stehen freiwillig keine Kristalle mehr abschieden, unter Umrühren mit so viel eines Gemisches gleicher Anteile konz. Schwefelsäure und absolutem Alkohol versetzt, bis die Flüssigkeit eben sauer reagierte. Sich selbst überlassen, schieden sich aus ihr nach etwa 8 Tagen die ersten Kristalle von Sparteinsulfat aus, die dann langsam wuchsen. Als die Abscheidung von Kristallen im wesentlichen beendet war, wurden sie durch Abgießen von der Flüssigkeit getrennt und mehrmals mit 96%igem Alkohol gewaschen. Die Kristalle, die oftmals die Größe von Bohnen erreichten, wurden als Sparteinsulfat identifiziert. Der abgegossene Anteil wurde in Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert, das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl mit Salzsäure neutralisiert, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Abkühlen hinterblieb ein Kristallbrei, der jedoch mit einer öligen Masse durchsetzt war. Von dieser wurden die Kristalle, die salzsaures Lupinin darstellten, durch Absaugen befreit. Durch Fällen mit Natronlauge wurde das Lupinin in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden die zurückbleibenden Kristalle aus heißem Petroläther umkristallisiert. Der abgesaugte Anteil wurde in Wasser gelöst und nach dem Alkalisieren ausgeäthert.

Das nach Entfernung des Äthers verbleibende braune Öl wurde dann wie oben beschrieben mit einer gleichen Mischung konz. Schwefelsäure und absolutem Alkohol bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Es schied sich aus dieser Flüssigkeit jedoch kein Sparteinsulfat mehr aus.

Eine weitere Menge Lupinin gewann ich gemeinsam mit Herrn H. Steinsieck durch Entbitterung gelber Lupinensamen nach Angaben der Lupinenverwertungsgesellschaft und Aufarbeiten der Entbitterungswässer nach einem Verfahren, das H. Steinsieck in seiner Arbeit eingehend beschreiben wird.

### *Lupininpikrat.*

$C_{16}H_{22}O_8N_4$.

0,2 g Lupinin wurden in etwa 10 ccm absolutem Äther gelöst und hierzu eine gesättigte Lösung von Pikrinsäure in absolutem Äther gegeben. Die nach einiger Zeit aus der Fällung abgeschiedenen Kristalle wurden gesammelt und aus 90%igem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 132°. Das Lupininpikrat ist in Wasser, Aceton und Alkohol löslich, fast unlöslich in Äther und Petroläther. An der Luft färbt sich das Pikrat allmählich rotbraun.

Pikrinsäurebestimmungen.

1. 0,2072 g Substanz gaben 0,1193 g Pikrinsäure = 57,6 %.
2. 0,2460 g Substanz gaben 0,1406 g Pikrinsäure = 57,5 %.

Errechnet wurden 57,50% Pikrinsäure für das Pikrat.

## II. Anhydrolupinin.

### 1. Darstellung des Anhydrolupinins.

$C_{10}H_{17}N$.

10 g Lupinin wurden nach Willstätter und Fourneau[1] in 12 g Eisessig und 25 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 8 Stunden im Druckrohr auf 180° erhitzt. Die von Kohleteilchen durchsetzte braune Flüssigkeit wurde auf etwa 150 g Eis gegossen und mit 33%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht. Durch mehrfaches kräftiges Schütteln mit Äther wurde die Base extrahiert. Von der durch ein Natriumsulfatfilter gegebenen ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert. Es hinterblieben 8,5 g eines hellbraun gefärbten Öles, das dieselben Eigenschaften zeigte, wie das von Willstätter und Fourneau beschriebene. Dieses Öl wurde der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Zwischen 54—55° und bei 9 mm Druck ging die Base als schwach gelb gefärbtes Öl über. Die Ausbeute betrug 7,4 g. Der Körper zeigte genau dasselbe Verhalten, wie das von Willstätter und Fourneau dargestellte Präparat; ebenso die Salze.

*Chloroplatinat der Anhydrobase.*

$(C_{10}H_{18}N)_2 \cdot [Cl_6Pt]$.

In Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche braunrote Kristalle, die sich bei 170° dunkel färbten und bei 216° zersetzten.

Die Platinbestimmungen ergaben:

1. 0,1168 g Substanz gaben 0,0320 g Pt = 27,4 % Pt.
2. 9,192 mg Substanz gaben 2,505 mg Pt = 27,3 % Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{18}N)_2 \cdot [Cl_6Pt]$: 27,33 % Pt.

[1] Ber. 35, 1916 (1902).

*Chloroaurat des Anhydrolupinins.*

$C_{10}H_{18}N[Cl_4Au]$.

Durchsichtige, goldgelbe Prismen, die aus verdünntem Alkohol erhalten wurden. Bei schnellem Erhitzen schmelzen sie bei 140—141°, bei langsamem Erhitzen bei 168—169°.

Die Goldbestimmungen ergaben:

1. 0,1442 g Substanz gaben 0,0576 g Au = 39,9 % Au.
2. 7,792 mg Substanz gaben 3,104 mg Au = 39,8 % Au.

Berechnet für $C_{10}H_{18}N[Cl_4Au]$: 40,14 % Au.

*Jodmethylat des Anhydrolupinins.*

$C_{10}H_{17}CH_3NJ$.

Anhydrolupinin addierte Jodmethyl ohne Erwärmen in Acetonlösung. Auf Zusatz von Äther schieden sich kleine, farblose Kristalle aus. Sie wurden aus einem Alkohol-Äthergemisch umkristallisiert. Die feinen Blättchen zersetzten sich bei 180°.

Jodbestimmung nach Carius.

0,2253 g Substanz gaben 0,1814 g AgJ = 43,5 % J.

Berechnet für $C_{10}H_{17}CH_3NJ$ = 43,28 % J.

2. Optisches Verhalten des Anhydrolupinins

Eine 2%ige Lösung der Base in Chloroform in ein 2 dm-Rohr gebracht erwies sich als optisch inaktiv. Auch die Base selbst, die ein schwach gelb gefärbtes Öl darstellte, zeigte in einem 0,2 dm-Rohr keine Ablenkung des polarisierten Lichtstrahles. Nicht anders verhielten sich 4- und 8,3%ige wäßrige Lösungen des salzsauren Salzes des Anhydrolupinins.

## III. Lupinan.

### 1. Darstellung des Lupinans.

$C_{10}H_{19}N$.

Es galt, das ungesättigte Anhydrolupinin durch Hydrierung in eine gesättigte Verbindung überzuführen. Die Versuche sollten in Anlehnung an die Angaben von Paal-Skita[1] ausgeführt werden. Die Palladiumkohle wurde nach dem Verfahren von C. Mannich[2] frisch hergestellt, und ihre Aktivität gegen Fumarsäure geprüft. Der Hydrierungsversuch des Anhydrolupinins wurde dergestalt ausgeführt, daß die frisch im Vakuum destillierte Base in der 10fachen Menge 96%igen Alkohols gelöst und die Lösung mit Palladiumkohle in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt wurde. Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgte sehr lebhaft. Träge dagegen verläuft die Hydrierung, wenn man die Base undestilliert zur Anwendung bringt. Unter öfterer Zugabe neuer Mengen Palladiumkohle läßt sich die Hydrierung im zweiten Falle bis zu 75% der angewandten Menge Base erreichen.

Um 1 g Anhydrolupinin in die gesättigte Verbindung, Lupinan, überzuführen, sind 221 ccm $H_2$ notwendig. Das nach Coniin riechende Produkt gab ein Goldsalz, das unscharf zwischen 134—136° schmolz. Seine Goldbestimmung ergab:

0,1184 g Substanz gaben 0,0480 g Au = 40,5 % Au.

Berechnet für $C_{10}H_{20}NCl_4Au$: 39,98 % Au.

[1] D.R.P. 230724 vom 28. April 1909.

[2] Anh. d. Pharm. 1915, S. 187.

Darauf wurden 4,57 g unter vermindertem Druck rektifizierter Anhydrobase unter genau denselben Bedingungen der Hydrierung nach Paal-Skita unterworfen. Diesmal erfolgte die Aufnahme von Wasserstoff sehr lebhaft. Die für 4,57 g Base notwendige Menge von 1010 ccm $H_2$ waren innerhalb 65 Minuten absorbiert. Die filtrierte Lösung war wasserklar geblieben und färbte sich auch nach 48stündigem Stehen an der Luft nicht. Erst nach vollständigem Abdestillieren des Alkohols zeigte der zurückbleibende Körper schwach braune Färbung. Dieser wurde der Rektifikation im Vakuum unterworfen. Die Base ging bei 9 mm Druck und einer Temperatur von 84,5° (Ölbad 110°) als farbloses, leichtbewegliches Öl über. Die Ausbeute betrug 3,8 g; im Kolben verblieb ein brauner, teils harziger, teils kristalliner Rückstand, der sich in Äther nur zum geringen Teil löste. Die in Äther unlöslichen Kristalle wurden als das salzsaure Salz des Lupinans identifiziert. Das Salz war dadurch entstanden, daß die Palladiumkohle nicht ganz frei von Chlor war.

Das Hydrierungsprodukt $C_{10}H_{19}N$ haben wir Lupinan genannt. Es bildet ein farbloses, leichtbewegliches Öl, das einen unangenehmen, narkotischen, dem Coniin ähnlichen Geruch besitzt. Im Gegensatz zum Anhydrolupinin ist diese Base an der Luft beständig. In kaltem wie heißem Wasser ist sie nur sehr schwer löslich; dagegen mischt sie sich mit organischen Solventien.

Eine 8%ige Lösung der Base in Alkohol erwies sich als optisch inaktiv; ebenso verhielt sich eine 1%ige Lösung des salzsauren Salzes.

*Lupinanchlorhydrat.*

$C_{10}H_{19}N \cdot HCl$.

Dampft man eine mit Salzsäure neutralisierte Lösung der Base ein, so scheiden sich feine, farblose Kristalle des salzsauren Lupinans aus. Das salzsaure Lupinan ist sehr hygroskopisch.

*Lupinanpikrat.*

Ganz anders wie das Anhydrolupinin verhält sich das Lupinan gegenüber Pikrinsäure. Willstätter und Fourneau[1] zeigten, daß es wohl infolge oxydierender Wirkung der Pikrinsäure auf die Base in keiner Weise gelang, ein gut charakterisiertes Pikrat des Anhydrolupinins zu erhalten. Auf Zugabe von ätherischer Pikrinsäurelösung zu einer ebensolchen des Lupinans entstand sogleich ein gelber, milchiger Niederschlag, der in wenigen Minuten kristalline Struktur angenommen hatte. Aus Alkohol kristallisierte das Pikrat in schönen Prismen, die bei 181° schmolzen.

*Chloroaurat des Lupinans.*

$C_{10}H_{20}NCl_4Au$.

Die salzsaure Lösung des Lupinans gab mit Goldchlorid einen voluminösen, gelben Niederschlag, der sich bei Zugabe von etwas verdünnter Salzsäure in der Siedehitze löste. Nach einer Stunde schieden sich durchsichtige, goldgelbe Prismen aus, die bei 138° schmolzen.

Goldbestimmungen.

1. 0,1305 g Substanz gaben 0,0521 g Au = 39,91 % Au.
2. 8,621 mg Substanz gaben 3,438 mg Au = 39,88 % Au.

Berechnet für $C_{10}H_{20}NCl_4Au$ = 39,98 % Au.

[1] Ber. **35**, 1916 (1902).

*Chloroplatinat des Lupinans.*

$(C_{10}H_{20}N)_2[PtCl_6]$.

Die salzsaure Lösung von Lupinan gab auf Zusatz von Platinchloridchlorwasserstoffsäure keinen Niederschlag. Erst beim Einengen der Lösung schieden sich derbe rotbraune Nadeln aus, die in Wasser leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 202°.

Platinbestimmungen.

1. 10,084 mg Substanz gaben 2,788 mg Pt = 27,6 % Pt.
2. 8,420 mg Substanz gaben 2,310 mg Pt = 27,4 % Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{20}N)_2[PtCl_6]$: 27,56 % Pt.

*Jodmethylat des Lupinans.*

$C_{10}H_{19}N \cdot CH_3J$.

1 g Lupinan wurden in 30 ccm rektifiziertem Aceton gelöst und mit 1 g Jodmethyl versetzt. Erst bei Einengen der Lösung schied sich das Jodmethylat in farblosen Kristallen ab. Aus einem Alkohol-Äthergemisch wurde das Jodmethylat umkristallisiert. Der Zersetzungs- und Schmelzpunkt liegt über 275°.

Jodbestimmung nach Carius.

0,2033 g Substanz gaben 0,1630 g AgJ = 43,3 % J.

Berechnet für $C_{10}H_{19}N \cdot CH_3J$ = 43,05 % J.

## 2. Versuch das Lupinan zu spalten.

Das Lupinan mußte nach den im theoretischen Teil angegebenen Erörterungen einen Razemkörper darstellen.

*a) Spaltungsversuch mit d-Weinsäure.*

1 g Lupinan wurde mit 2 ccm Wasser versetzt und aus einer Bürette eine konz. Lösung von d-Weinsäure in Wasser (1 + 4) bis zur Neutralisation hinzugegeben. Zur Herstellung des Bitartrats wurden dann noch einmal dieselbe Anzahl Kubikzentimeter, die zur Neutralisation nötig waren, hinzugefügt. Die Lösung blieb blank. Der Verdunstung überlassen traten nach einigen Tagen einzelne Kristalle auf, die sich langsam vermehrten. Als etwa die Hälfte der Flüssigkeit kristallisiert war, wurden die Kristalle auf einem Tonteller abgepreßt. Als vollkommen trockenes Pulver wurden sie in Wasser gelöst. Bei Zugabe von Natronlauge wurde die Base gefällt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Die etwa 4%ige ätherische Lösung war optisch inaktiv.

*b) Spaltungsversuch mit α-Camphersulfosäure.*

1 g Lupinan wurde in 3 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer konz. Lösung von α-Camphersulfosäure in absolutem Alkohol bis zur neutralen Reaktion versetzt. Auch hier trat keine Veränderung, selbst nach mehreren Tagen, ein. Beim Eindampfen der Lösung kristallisierte ein Teil, während der andere eine klebrige zähe Masse bildete. Es gelang nicht, die Kristalle von dem übrigen Teil zu trennen. In Aceton lösten sich die Kristalle sehr leicht auf, traten aber beim Abdampfen des Lösungsmittels wieder auf.

### 3. Oxydation des Lupinans mit Mercuriacetat.

Die Oxydation mit Mercuriacetat wurde in engster Anlehnung an die von J. Gadamer[1] beschriebene Methode ausgeführt. 0,42 g Lupinan wurden in verdünnter Essigsäure gelöst und in eine wäßrige Lösung von 4 g Mercuriacetat (etwa die 4—5fache äquimolekulare Menge) in 100 ccm Wasser gegeben. In der Kälte setzte die Oxydation nicht ein, dagegen schieden sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade größere Mengen von Mercuroacetat ab. Die nach 2 Stunden abgeschiedene Menge Mercuroacetat betrug 1,4 g; berechnet wurden 1,41 g für 2 H.

Bei erneutem längeren und stärkeren Erhitzen trat keine Abscheidung von Mercuroacetat mehr ein; die Oxydation war beendet. Mit metallischem Quecksilber wurde die Hauptmenge überschüssigen Mercuriacetats als Mercuroacetat ausgeschüttelt. Die abermals filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure versetzt. Dabei entstand ein weißer Niederschlag, der ein Quecksilberdoppelsalz des Didehydrolupinans darstellt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde das noch in Lösung befindliche Quecksilber als Quecksilbersulfid gefällt. Nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs aus der filtrierten wasserklaren Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die Base fiel als weißer, flockiger Niederschlag aus. Mit Äther wurde das Didehydrolupinan ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein hellbraun gefärbtes Öl von widerlichem Geruch, das aber sehr viel beständiger zu sein scheint

[1] Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. 29, 156 (1919).

als das später zu beschreibende Didehydrolupinin. Die ätherische, etwa 1½%ige Lösung der Base war optisch inaktiv.

## IV. Bromlupinin.

### 1. Darstellung von Bromlupinin.

#### *a) Mit Bromwasserstoffeisessig.*

Das Bromlupinin wurde nach den Angaben von Kalle & Co.[1] dargestellt.

10 g Lupinin wurden mit 15 g Bromwasserstoffeisessig 3 Stunden lang im Druckrohr auf 130—140° erhitzt. Beim Herausgießen der Flüssigkeit bildeten sich an den Wandungen des Druckrohres derbe Kristalle. Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß die zur Anwendung gelangte Menge Bromwasserstoffeisessig gerade ausreichte, um die Base ins Bromhydrat zu verwandeln und die Vermutung nahe lag, daß eine Bromierung des Lupinins überhaupt nicht stattgefunden hatte. Ein kleiner Teil des entstandenen Produktes wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers kristallisierte der zurückbleibende Körper sogleich; die Kristalle schmolzen bei 69°. Auf Zusatz von ätherischer Pikrinsäurelösung zu einer ebensolchen Lösung der Kristalle entstand ein gelber Niederschlag, der bald kristallisierte. Aus Alkohol umkristallisiert, schmolzen sie bei 132°. Diese Schmelzpunkte zeigten,

[1] D.R.P. 386936 und Zusatzpatent vom 11. Dezember 1924.

daß das Lupinin unverändert geblieben und eine Bromierung überhaupt nicht eingetreten war.

Darauf wurde das gebildete Lupininbromhydrat mit weiteren 25 g Bromwasserstoffeisessig versetzt und abermals 3 Stunden lang im Druckrohr auf 130—140° erhitzt. Ein kleiner Teil des Produktes wurde wie oben mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb diesmal ein zunächst gelb gefärbtes Öl zurück, das stark nach Coniin roch und sich an der Luft schnell bräunte. Der entstandene Körper ließ nach diesen Eigenschaften Anhydrolupinin vermuten. Auf Zusatz von ätherischer Pikrinsäurelösung zu einer ebensolchen der Base entstand ein gelber Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit als ölige Tropfen an den Wandungen des Gefäßes absetzte; auch dies Verhalten ließ auf Anhydrolupinin schließen. Durch Umlösen des Salzes in Alkohol oder Methanol war das Pikrat kristallin nicht zu erhalten; es verharzte immer mehr. Daher ist anzunehmen, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoffeisessig auf Lupinin in der Hauptsache Anhydrolupinin entsteht.

*b) Mit Phosphortribromid nach Kalle & Co*[1].

4 g bromwasserstoffsaures Lupinin wurden mit 10 g Phosphortribromid übergossen und solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die zunächst klare, braune Flüssigkeit trübe wurde und die Entwicklung von Bromwasserstoff aufhörte. Dann wurde mit Wasser ver-

[1] D.R.P. 386936 und Zusatzpatent vom 11. Dezember 1924.

dünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. In diese Lösung wurde in Äther gelöste Pikrinsäure gegeben. Es entstand ein tiefgelber Niederschlag. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich warzenförmige Kristalle abgeschieden, während die ätherische Flüssigkeit klar gelb gefärbt war. Die getrockneten Kristalle schmolzen bei 133—134°. Aus Alkohol umkristallisiert zeigten sie denselben Schmelzpunkt wie nach den Angaben von Kalle, 135—136°. Die Ausbeute an Bromlupininpikrat betrug 6,3 g.

Brombestimmung des nicht umkristallisierten Pikrates nach Carius.

0,1845 g Substanz gaben 0,0628 g AgBr = 14,5 % Br.

Berechnet für $C_{10}H_{18}NBr$: 17,33 % Br.

Brombestimmung des umkristallisierten Pikrates nach Carius.

0,1697 g Substanz gaben 0,0639 g AgBr = 16,0 % Br.

Nach diesen Analysen scheint ein geringer Teil Lupinin nicht bromiert worden zu sein. Die Analysen später hergestellten Bromlupinins ergaben ganz ähnliche Resultate.

**Bromlupiningoldchlorid.**

$C_{10}H_{19}NBr \cdot Cl_4Au$.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu einer salzsauren Lösung von Bromlupinin entstand ein amorpher Niederschlag, der nach 24 Stunden zu schönen Nadeln kristallisiert war. Aus Methanol umgelöst wurden feine Nadeln erhalten, die bei 130° zusammensintern und bei 143° vollständig geschmolzen waren.

Die Goldbestimmung ergab:

0,1922 g Substanz gaben 0,066 g Au = 34,3 % Au.
Berechnet für $C_{10}H_{19}NBr \cdot Cl_4Au$: 34,46 % Au.

2. Versuch zur Darstellung von Bromlupinin durch Einwirkung von Phosphortribromid auf bromwasserstoffsaures Lupinin bei Zimmertemperatur.

2,5 g scharf getrocknetes Lupininbromhydrat wurden mit 4 g Phosphortribromid übergossen. Um jede Erwärmung zu vermeiden, wurde gekühlt. Das Gemisch blieb unter häufigem Umschwenken 8 Tage lang in einem bedeckten Gefäß stehen. Darauf wurde es auf Eiswasser gegossen, nach dem Alkalisieren mit Natronlauge ausgeäthert und das Produkt fraktioniert mit ätherischer Pikrinsäurelösung gefällt. Die Kristalle der ersten Fraktion zeigten eigelbe Farbe und ähnelten in ihrem Aussehen dem Lupininpikrat; die der zweiten Fraktion sahen hellgelb aus und glichen infolge ihrer warzenförmigen Struktur dem Bromlupininpikrat. Der Schmelzpunkt des Pikrates I lag zwischen 121—125°, der des Pikrates II bei 127—129°, also sowohl unter dem des Lupininpikrates als auch dem des Bromlupinins.

Von dem aus Alkohol umkristallisiert erhaltenen Körper wurden Brombestimmungen nach Carius ausgeführt. Sie ergaben folgende Resultate:

Fraktion I.

0,1802 g Substanz gaben 0,0381 g AgBr = 9 % Br.

Fraktion II.

0,1675 g Substanz gaben 0,0538 g AgBr = 13,7 % Br.

Berechnet für Bromlupininpikrat: 17,33 % Br.

Die Bromierung des Lupinins mit Phosphortribromid tritt also zum großen Teil schon bei Zimmertemperatur ein.

## V. Jodlupinin.

### Darstellung des Jodlupinins.

$C_{10}H_{18}NJ$.

Dieser Körper wurde ebenfalls nach den Angaben von Kalle & Co. dargestellt.

2,5 g Lupinin übergoß ich nach Zusatz von etwas rotem Phosphor mit 15 g Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,9 und erhitzte $3^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden. Nach Abdestillieren der Säure kochte ich den nach dem Erkalten erstarrten hellbraunen Rückstand mit Wasser aus. Beim Abkühlen des wäßrigen Auszuges scheidet sich das Jodlupininjodhydrat in feinen, zunächst hellbraun gefärbten glänzenden Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umlösen aus heißem Wasser reinweiß sind und bei 221° schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt demnach 4—5° niedriger als der von Kalle & Co. angegebene.

Jodbestimmung in der Natriumkarbonatschmelze.

0,1813 g Substanz gaben 0,1633 g AgJ = 48,7 % J.

Berechnet für $C_{10}H_{18}NJ \cdot HJ$: 62,36 % J.

Das Jodlupininjodhydrat zerlegte ich mit Natronlauge und schüttelte die Base mit Äther aus. Auf Zugabe von ätherischer Pikrinsäurelösung entstand ein amorpher Niederschlag, der nach mehreren Stunden kristallisierte. Die warzenförmigen Gebilde zeigten einen Schmelz-

punkt von 136°, der auch nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol unverändert blieb. Der Schmelzpunkt liegt also 4° höher, als der von Kalle & Co. angeführte.

Jodbestimmung nach Carius.

0,1993 g Substanz gaben 0,0644 g AgJ = 17,5 % J.

Jodbestimmung in der Natriumkarbonatschmelze.

0,1794 g Substanz gaben 0,0598 g AgJ = 18,0 % J.

Berechnet für Jodlupininpikrat: 24,97 % J.

Darnach war nur eine teilweise Halogenierung der Hydroxylgruppe eingetreten. Bei einem zweiten Versuch wurde unter sonst denselben Bedingungen 5 Stunden erhitzt. Die entstandenen Perjodide wurden durch Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure zerstört. Der Schmelzpunkt dieses Jodhydrats lag bei 214—215°, der auch von Kalle & Co. angegeben wird.

Jodbestimmung nach Carius.

1. 0,1824 g Substanz gaben 0,2070 g AgJ = 61,4 % J.
2. 0,1185 g Substanz gaben 0,1348 g AgJ = 61,5 % J.

Berechnet für $C_{10}H_{18}NJ \cdot HJ$: 62,36 % J.

## VI. Untersuchung der optischen Aktivität des Lupinins und seiner Halogenierungsprodukte.

Lupinin wurde in drei verschiedenen Konzentrationen in Wasser gelöst und das spezifische Drehungsvermögen der drei Lösungen bestimmt.

Sie ergaben folgende Werte:

1. $c = 0{,}6232$; $[\alpha]_D = -36{,}9°$;
2. $c = 1{,}2704$; $[\alpha]_D = -31{,}09°$;
3. $c = 1{,}7840$. $[\alpha]_D = -29{,}42°$.

Daraus ergibt sich, daß mit steigender Konzentration das spezifische Drehungsvermögen abnimmt. Dieselben Ergebnisse fand H. Steinsieck, während Berend[1] angibt, daß mit steigender Konzentration auch das spezifische Drehungsvermögen zunimmt.

Es wurden dann drei 2,2%ige Lösungen von Lupinin, Bromlupinin und Jodlupinin in Chloroform hergestellt und polarisiert. Die Resultate waren folgende:

1. Lupinin $[\alpha]_D$ . . . $= -23{,}52^0$.
2. Bromlupinin $[\alpha]_D = -42{,}88^0$.
3. Jodlupinin $[\alpha]_D = -50{,}12^0$.

## VII. Oxydation des Lupinins mit Mercuriacetat.

10 g Lupinin wurden in etwa 150 ccm Wasser gelöst und bis zur deutlich sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt. Gleichzeitig wurde die 4—5fache äquimolekulare Menge Mercuriacetat unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure in Wasser gelöst. Die Flüssigkeiten wurden zusammengegeben. In der Kälte setzte die Oxydation nur langsam ein; nach kurzer Zeit hörte die Abscheidung von Mercuroacetat ganz auf. Daher wurde auf dem Wasserbade kräftig erwärmt. Sehr bald begann eine lebhafte Abscheidung von Mercurosalz. Nach 2stündigem Erhitzen und nach dem Erkalten der Flüssigkeit war die Oxydation beendet. Die Menge des ausgeschiedenen Mercuroacetats betrug 30,8 g. Die Berechnung ergab, daß zwei Wasserstoffatome aboxydiert worden waren.

Berechnet für $2H = 30{,}8$ g.

[1] Arch. d. Pharm. **235**, 262 (1897).

Bei weiterem Erwärmen der abgesaugten Flüssigkeit trat keine Abscheidung von Mercuroacetat ein.

Zur Entfernung des größten Teils überschüssigen Mercuriacetats wurde mit metallischem Quecksilber geschüttelt. Es wurde dann wieder von dem ausgeschiedenen Mercuroacetat abgesaugt und sehr gut mit Wasser nachgewaschen. In das Filtrat wurde dann unter stetem Umschwenken solange in kleinen Portionen Salzsäure gegeben, bis die Ausscheidung des sich bildenden Quecksilberdoppelsalzes beendet war. Dieses wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach $^3/_4$stündigem Einleiten filtriert man vom ausgeschiedenen Quecksilbersulfit ab und erwärmt die vollkommen wasserklare Lösung solange auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden ist. Die Gegenwart nur geringer Spuren Schwefelwasserstoff macht sich durch Veränderung der Base beim Fällen mit Natronlauge sehr unangenehm bemerkbar. Es empfiehlt sich, die salzsaure Lösung der Base erst einmal kräftig mit Äther auszuschütteln. Darauf wurde Natronlauge hinzugegeben, die Base schied sich als rein weißer Körper aus und wurde mit Äther ausgeschüttelt. Bei längerem Stehen der ätherischen Lösung trübt sich diese zunächst und nach kurzer Zeit scheidet sich an den Wandungen des Gefäßes ein brauner, harziger Körper ab, der in Äther nicht wieder in Lösung zu bringen ist. Nach dem Abdestillieren des Äthers der frisch ausgeschüttelten Base hinterbleibt ein sehr zäher, brauner und unangenehm riechender. Körper, der an der Luft sehr unbeständig ist und schnell verharzt.

Der Versuch, dieses Produkt im Vakuum zu destillieren, mißlang: bei etwa 160° und 9 mm Druck zersetzt sich der Körper; nur ein ganz geringer Teil, der aber im Gefäß bereits verharzt, ging über.

### 1. Salze des Didehydrolupinins.

*Chlororaurat.*

$C_{10}H_{18}OAuCl_4$.

Auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung entsteht ein voluminöser, schmutziggelber Niederschlag, der auch nach dem Umlösen aus Alkohol nicht kristallin wird. Das amorphe Salz hat einen Schmelzpunkt, der zwischen 150—162° liegt.

*Chloroplatinat.*

$(C_{10}H_{18}N)_2[PtCl_6]$.

Auf Zugabe von Platinchloridchlorwasserstoffsäure zur salzsauren Lösung fällt ein schwach braun gefärbtes amorphes Platinsalz, das ebenfalls nach dem Umlösen aus Wasser nicht kristallin wurde. Es schmolz bei 248°.

Platinbestimmungen.

1. 6,913 mg Substanz gaben 1,822 mg Pt = 26,4 % Pt.
2. 10,121 mg Substanz gaben 2,662 mg Pt = 26,3 % Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{18}N)_2[PtCl_6]$: 26,22 % Pt.

*Perchlorat.*

Auf Zusatz von Perchlorsäure zur salzsauren Lösung des Didehydrolupinins entstand eine Trübung. Nach einigen Stunden hatten sich am Boden braune Öltropfen abgeschieden, die nach einigen Tagen teilweise kristallin geworden waren. Eine Trennung des öligen Anteils von dem kristallinen gelang nicht.

*Pikrat.*

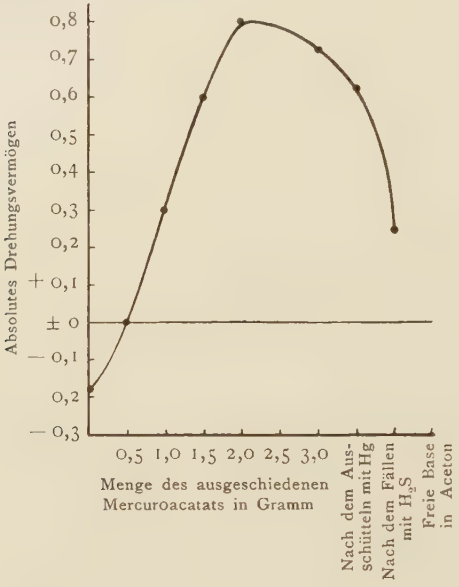
Zur ätherischen Lösung der Didehydrobase wird Pikrinsäure in Äther gelöst gegeben. Es entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, der auch aus Alkohol umgelöst kristallin nicht zu erhalten war. Der Schmelzpunkt lag unter Zersetzung des Pikrates bei 124—126°.

2. Optisches Verhalten des Didehydrolupinins.

1 g Lupinin wurde in verdünnter Essigsäure gelöst, in eine wäßrige Lösung von 9 g Mercuriacetat eingetragen und das Ganze mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Die 1%ige essigsaure Lösung des Lupinins drehte den polarisierten Lichtstrahl nach links, und zwar —0,18. Dann wurde 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Menge Mercuroacetat betrug 0,5 g. An der filtrierten Lösung wurde keine optische Aktivität mehr wahrgenommen. Wieder wurde 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Mercuroacetat, dessen Gewicht nunmehr insgesamt 1 g betrug, polarisiert. Die Lösung drehte nach rechts und zwar +0,3. Nach Abscheidung von 1,5 g Mercuroacetat betrug die Drehung +0,6, bei 1,9 g Mercuroacetat +0,8, bei 3 g Mercuroacetat +0,72.

Nach dem Ausschütteln der Hauptmenge überschüssigen Mercuriacetats mit Quecksilber drehte sie noch +0,62 und nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung +0,25; bei einer 1%igen Lösung der freien Base in Aceton war eine Drehung nicht festzustellen; eine 5%ige Lösung der

Didehydrobase in Aceton drehte eindeutig, wenn auch nur schwach, nach rechts.




Kurve zur Demonstrierung der Veränderung der optischen Aktivität des Didehydrolupinins während seiner Darstellung.

Ausgeführt in 1 %iger essigsaurer Lösung; die freie Base in Aceton gelöst dreht schwach nach rechts.

### 3. Mercurierung des Lupinins.

Die Erscheinung, daß das optische Verhalten bei der Herstellung der Didehydrobase vor und nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff ein so verschiedenes war, ließ die Vermutung auftauchen, ob nicht als Zwischenprodukt während der Einwirkung von Mercuri-

acetat auf Lupinin eine Quecksilberverbindung entstanden sein könnte von folgender Formel:

$$C_{10}H_{17}ON(HgCH_3CO_2)_2$$

An Stelle der Wasserstoffatome könnten die einwertigen Reste $-Hg-CH_3 \cdot COO$ eingetreten sein.

1 g Lupinin wurde wie oben beschrieben mit Mercuriacetat oxydiert und die filtrierte Lösung solange mit Quecksilber geschüttelt, bis keine Abscheidung von Mercuroacetat mehr erfolgte. Dann wurde in die filtrierte und mit Salzsäure versetzte Lösung 20 Minuten lang ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff unter stetem Umschwenken eingeleitet. Darauf wurde die Lösung auf 50° erwärmt und abermals 20 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgeschiedene Quecksilbersulfid wurde auf einen Glasfiltriertiegel gebracht, getrocknet und gewogen. Die ausgeschiedene Menge Sulfid betrug 2,55 g. Berechnet wurden für zwei Quecksilber 2,2 g.

### 4. Reduktion der Didehydrobase mit Zink-Schwefelsäure bzw. Zink-Salzsäure.

a) mit Schwefelsäure. 4 g Didehydrobase wurden nach der üblichen Weise mit Zink und Schwefelsäure reduziert. Die isolierte Base wurde in ätherischer Lösung polarisiert; sie drehte schwach nach links. In ihren anderen Eigenschaften gleicht sie der Didehydrobase. In kristalliner Form war das Produkt nicht zu erhalten, ebenso verhielten sich die dargestellten Salze.

Der Versuch, die Base im Vakuum zu destillieren, mißlang. Von den bei 160° und 9 mm Druck über-

gegangenen wenigen Tropfen kristallisierte ein kleiner Teil.

b) Es wurde dann der Versuch der Reduktion mit Zink und Salzsäure wiederholt. Nach einstündiger Einwirkung von Zink-Salzsäure und nach dem Abkühlen der Lösung schied sich am Boden ein reinweißer, amorpher Körper ab, der wohl als das Zinkdoppelsalz der Didehydrobase anzusehen ist. Bei stärkerem Erwärmen löste er sich wieder auf und schied sich beim Erkalten abermals aus. Nach 12stündigem Digerieren auf dem Wasserbade trat nach dem Erkalten keine Ausscheidung des Zinkdoppelsalzes mehr auf. Darauf wurde genau wie beim Versuch a verfahren. Auch hier war im polarisierten Lichtstrahl eine schwache Linksdrehung zu beobachten.

Die Salze zeigten dieselben Eigenschaften wie die beim Versuch a hergestellten.

Es gelang also nicht, durch Reduktion der Didehydrobase das Ausgangsmaterial Lupinin wiederzugewinnen.

### 5. Oxydation des Didehydrolupinins mit Kaliumpermanganat in Aceton.

9 g Didehydrolupinin wurden in der 20fachen Menge frisch über Kaliumpermanganat abdestillierten Acetons gelöst und mit Schnee oder Eiswasser gekühlt. Zu dieser Lösung gab ich in kleinen Portionen feinstpulverisiertes Kaliumpermanganat. Um jede Zusammenballung von Kristallen zu verhindern, wurde es durch ein feines Sieb gerieben und dabei die Flüssigkeit dauernd umgeschwenkt. Die Oxydation setzte sogleich ein. Sobald

die Violettfärbung verschwunden war, wurde eine neue Menge Kaliumpermanganat durch das Sieb in die Lösung gegeben. Dabei wurde die Temperatur auf 0—5° gehalten. Nahm man die Oxydation in einer Kältemischung vor, so verlief sie sehr träge, bei Temperaturen über 10° jedoch so lebhaft, daß sich die Kaliumpermanganatkristalle sofort mit einer Schicht Braunstein überzogen, und so Permanganat eingeschlossen wurde.

Nach Zugabe von 22 g Kaliumpermanganat verlangsamt sich die Oxydation ziemlich plötzlich, ohne jedoch ganz aufzuhören; auch bei weiterem Zusatz von Kaliumpermanganat verschwand die Violettfärbung allmählich, wenn auch viel langsamer als vorher.

Für 9 g Base und 1 Sauerstoff berechnen sich 5,57 g Kaliumpermanganat. Das Vierfache dieser Menge an Permanganat waren bis zur Beendigung der Oxydation nötig, also wurden 4 Sauerstoff verbraucht.

Die Acetonlösung, die schwachgelb gefärbt war, wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abgesaugt und dieses öfters mit heißem Aceton gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Acetons verblieben im Kolben 1,9 g eines dunkelbraun gefärbten, harzigen Körpers. Danach war der entstandene Körper in Aceton schwer löslich und der größte Teil im Braunstein verblieben.

Beim Anschlemmen des Braunsteins mit Wasser trat heftige Erwärmung ein. Die von Braunstein abfiltrierte Lösung sah tiefbraun aus und reagierte infolge Anwesenheit von Kaliumkarbonat gegen Lackmus alkalisch. Das Ausziehen des Braunsteins

mit Wasser wurde noch mehrmals wiederholt und die Filtrate vereint. Auf Zugabe von Schwefelsäure entwich unter Aufbrausen Kohlendioxyd. Es wurde weiter so lange Schwefelsäure hinzugegeben, bis die Lösung Kongopapier eben bläute. Da Lackmuspapier schon vorher gerötet wurde, war anzunehmen, daß bei der Oxydation eine Säure entstanden war. Dann wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei schieden sich in reichlicher Menge Kristalle von Kaliumsulfat ab, die abgesaugt und mit absolutem Alkohol nachgewaschen wurden. Dann wurde mit etwas Wasser verdünnt, und der Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet. Nach Äquilibrieren der Flüssigkeit mit Barytwasser wurde vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Um die letzten Anteile Wasser zu entfernen, wurde die zähe Masse wiederholt mit absolutem Alkohol aufgenommen, erneut eingedampft und über Chlorcalcium aufgehoben. Es hinterblieben 6,9 g eines braunen, zähen Körpers, der weder blaues noch rotes Lackmuspapier veränderte. Das Produkt verhielt sich genau so wie das aus dem Aceton erhaltene und wurde mit diesem vereinigt. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer dagegen in Aceton.

### 6. Versuch, das Oxydationsprodukt des Didehydrolupinins zu verestern.

2 g des durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Didehydrolupinin erhaltenen Körpers, der über

Schwefelsäure getrocknet war, wurden in 30 ccm absolutem Methanol gelöst. Bei Zimmertemperatur wurde in diese Lösung so lange ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die Lösung gesättigt war; die Flüssigkeit blieb dann 3 Stunden stehen, wurde in einen geräumigen Scheidetrichter gegeben und mit der 3—4fachen Menge Äther versetzt. Nach kräftigem Durchschütteln setzte sich der salzsaure Ester als rotbraune, dickflüssige Masse, in Äther unlöslich, am Boden ab. Nach mehrstündigem Stehen war das Methanol-Äthergemisch nur noch ganz schwach bräunlich gefärbt; es wurde vom Estersalz getrennt. Dann wurde der Ester nochmals mit Äther kräftig geschüttelt und wieder getrennt. Auf Zugabe von Chloroform blieb der Ester zunächst ebenfalls ungelöst. Darauf wurden 10 ccm 10%iger Natronlauge zugefügt. Der freie Ester löste sich in Chloroform, ging jedoch auf Zusatz von Säure wieder in die wäßrige Schicht. Die Chloroformschicht mit dem in ihr gelösten Ester wurde von der alkalischen Schicht getrennt und etwa zwei Drittel des Chloroforms abdestilliert; der Rest des Chloroforms wurde verdunstet. Es hinterblieb ein rotbraun gefärbter, zäher Körper von annähernd 2 g Gewicht; die Ausbeute betrug also fast 100%.

Methoxylbestimmung nach Zeisel.

$C_{10}H_{19}NO_3$, Molekulargewicht 201,21.

0,2204 g Substanz gaben 0,0726 g AgJ = 4,35 % Methoxyl.

Errechnet wurden für den Ester 15,4% Methoxyl. Danach sind also nur 28,3% der Säure verestert worden.

7. Versuch, den Ester in eine Nitrosoverbindung überzuführen.

1 g Ester wurde in 20 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und hierzu noch 2 ccm konz. Säure hinzugefügt. Die blanke, in Eis gekühlte Lösung wurde hierauf in kleinen Portionen mit einer Lösung von 3 g Kaliumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt. Dabei schied sich ein harziger Körper ab. Nach Zugabe der gesamten Kaliumnitritlösung wurde die Flüssigkeit mehrmals mit Äther durchschüttelt, der Alkohol von der sauren Schicht getrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Er sah gelb aus und roch nach salpetriger Säure. Um diese zu entfernen, wurde in den Äther ein trockener Luftstrom eingeleitet. Dadurch verschwand der Geruch nach salpetriger Säure jedoch nicht. Erst nach kurzem Durchschütteln des Äthers mit sehr wenig Natriumkarbonatlösung wurde die salpetrige Säure durch Geruch nicht mehr wahrgenommen; der Äther war wasserklar geworden. Nach dem Verdunsten des Äthers verblieben 0,25 g eines gelben Öles, das aber die Liebermannsche Reaktion auf Nitrosoverbindungen nicht gab. Später durchgeführte Versuche führten zu demselben Ergebnis. Danach scheint keine Nitrosoverbindung entstanden zu sein.

## VIII. Oxydation des Anhydrolupinins mit Kaliumpermanganat in Aceton.

1. Darstellung.

10 g im Vakuum rektifiziertes Anhydrolupinin wurden in 200 ccm Aceton, das vorher über Kaliumpermanganat

abdestilliert war, gelöst. In diese Lösung wurden unter Kühlung in einer Kältemischung feinstpulverisiertes Kaliumpermanganat durch ein engmaschiges Sieb in kleinen Mengen hinzugegeben. Die Oxydation verlief sehr lebhaft. Bei der Oxydation erschien es erforderlich, sehr gut zu kühlen, so daß die Temperatur stets unter Null blieb, da im anderen Falle die Oxydation so schnell verlief, daß selbst sehr kleine Kristalle von Kaliumpermanganat sich nicht erst im Aceton auflösten, sondern sich sofort mit einer Schicht von Braunstein überzogen. Die Zugabe von Kaliumpermanganat wurde unter gutem Umrühren und steter Kühlung so lange fortgesetzt, bis die Lösung eine deutliche Violettfärbung zeigte, die mehrere Stunden bestehen blieb. Dieser Punkt war scharf erkennbar. Nach Verbrauch von 28 g Kaliumpermanganat war die Oxydation beendet. Daraus errechnet sich, daß genau vier Sauerstoff verbraucht wurden.

Die Lösung hatte braune Farbe angenommen und roch noch scharf narkotisch nach Coniin. Am Boden hatten sich größere Mengen Braunstein abgeschieden. Von diesem wurde abgesaugt und mehrmals mit heißem Aceton nachgewaschen. Dabei war die heiße, abfließende Acetonlösung violett gefärbt. Es war also noch etwas Kaliumpermanganat von Braunstein eingeschlossen worden. Zur Entfernung des überschüssigen Kaliumpermanganats wurden einige Tropfen schweflige Säure hinzugegeben. Nach nochmaligem Filtrieren wurde das Aceton abdestilliert. Es hinterblieb eine braune, zähe Masse von 9,1 g, die infolge der Schwefelsäure sauer reagierte. Sie wurde in

Wasser mehrfach aufgenommen und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Hauptmenge des Oxydationsproduktes ging aus saurer Lösung in den Äther. Nach Trennung der Schichten wurde die saure Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Es entstand ein weißer Niederschlag. Beim Ausschütteln mit Äther ging die Base in diesen hinein. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 1,07 g eines harzigen, braunen Öles, das nach Coniin roch. Es wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und fraktioniert mit Goldchlorid versetzt. Nach Zugabe der ersten Tropfen wurde die braune Lösung fast farblos. Nach dem Filtrieren entstand bei weiterer Zugabe von Goldchlorid ein reingelber, amorpher Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol umgelöst wurde. Das Goldsalz kristallisierte in schönen Prismen, die bei 140—141° schmolzen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0,1120 g Substanz gaben 0,0452 g Au = 40,3 % Au.
2. 0,1284 g Substanz gaben 0,0517 g Au = 40,2 % Au.

Berechnet für $C_{10}H_{18}NCl_4Au$: 40,14 % Au.

Der aus alkalischer Lösung ausgeschüttelte Körper war also unverändertes Anhydrolupinin.

Der Äther des aus saurer Lösung ausgeschüttelten Anteils wurde abdestilliert. Es hinterblieben 8,1 g eines braunen, neutral reagierenden, harzigen Körpers. Ganz analog wie oben wurde versucht, auch von diesem Produkt ein kristallisierendes Goldsalz herzustellen. 0,25 g des Körpers wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und tropfenweise so lange Goldchlorid hinzugegeben, bis die anfangs braungefärbte Lösung

bräunlichgelb gefärbt war. Dann wurde filtriert und das Filtrat weiter mit Goldchlorid versetzt. Es entstand ein reingelber, amorpher Niederschlag. Der Versuch, ihn zu lösen, blieb erfolglos, da bei der geringsten Erwärmung sofort Abscheidungen von metallischem Gold eintraten. Von dem getrockneten, amorphen Niederschlag wurden zwei Goldbestimmungen gemacht, die folgende Resultate ergaben:

1. 4,624 mg Substanz gaben 1,15 mg Au = 24,9 % Au.
2. 3,575 mg Substanz gaben 0,896 mg Au = 25,1 % Au.

Für die beiden Ketone, $C_9H_{15}NO$ und $C_7H_{11}NO$, die entstanden sein könnten (siehe Seite 20), errechnet sich aber ein Goldgehalt von 39,94 % bzw. 42,4 % Au.

Es können also keine normalen Goldsalze oder keine einheitlichen Stoffe vorliegen.

### 2. Destillation des Oxydationsproduktes des Anhydrolupinins im Vakuum.

7 g des Oxydationsproduktes wurden unter vermindertem Druck destilliert. Bei einer Temperatur zwischen 62—64° und 9 mm Druck ging ein farbloses, leicht bewegliches Öl über. Nachdem 2,1 g aufgefangen waren, ging trotz Steigerung der Temperatur nichts mehr über. Im Kolben waren 3,5 g verblieben, demnach waren 1,4 g des Körpers durch Verflüchtigung verloren gegangen. Als das Gewicht des Destillationsproduktes, das aromatisch roch und sich an der Luft leicht rotbraun färbte, festgestellt werden sollte, wurde die Beobachtung gemacht, daß sich dieses fortwährend verringert. Der Körper war leicht flüchtig.

0,1350 g Substanz wurden darauf auf ein Uhrglas gegeben und an der Luft stehen gelassen. Nach 24 Stunden waren nur noch 0,005 g zurückgeblieben.

Es wurde dann versucht, Salze des Körpers darzustellen. Dies gelang weder mit Gold- oder Platinchlorid, noch mit Pikrinsäure, Perchlorsäure und Rhodanwasserstoffsäure. Erwärmte man die mit Goldchlorid versetzte Lösung des salzsauren Salzes, so trat sofort Reduktion zu metallischem Golde ein.

Der Körper zeigte gegen Lackmuspapier keine basischen Eigenschaften. Es wurden dann 0,1091 g Substanz in 10 ccm n/10 Salzsäure gelöst und mit n/10 Boraxlösung mit Methylrot als Indikator titriert. Zur Neutralisation der Säure wurden 9,80 ccm n/10 Boraxlösung verbraucht. Danach kann man den Körper wohl nicht mehr als Base ansprechen.

Weiterhin wurden 0,5082 g des destillierten Körpers in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Dabei gingen 0,45 g in den Äther, während der Rest von 0,05 g sich nur aus alkalischer Lösung ausschütteln ließ.

*Analyse des Körpers.*

Die Stickstoffanalysen des Körpers nach Fritsch zeigten, daß die Substanz nur Spuren von N enthielt.

1. 0,1236 g Substanz gaben 68,99 % C und 0,289 % N.
2. 0,1240 g Substanz gaben 69,66 % C und 0,288 % N.

Für das Methylketon (I) der Formel

$C_9H_{15}NO$

berechnen sich aber 70,6 % Kohlenstoff und 9,14 % Stickstoff. Für das Keton (II) der Formel

$C_7H_{11}NO$

berechnen sich 67,2% Kohlenstoff und 11,2% Stickstoff.

Nach den gefundenen Werten für Kohlenstoff war es aber unwahrscheinlich, daß eines dieser Ketone bzw. ein Säureamid gleicher prozentualer Zusammensetzung vorlag, da für das erste 2% zu wenig, für das zweite dagegen 1,5% zu viel gefunden wurden. Es kann höchstens ein Gemisch beider vorgelegen haben.

Unerklärlich blieb jedoch die Erscheinung, aus welchem Grunde in diesem Körper der Stickstoff nicht nachweisbar war. Nach Angaben von Dafert[1] ist die Analyse von Fritsch zwar nicht für alle stickstoffhaltigen Körper zugänglich, doch fallen die Körper dieser Konfiguration nicht unter die aufgezählten Gruppen. Anscheinend ist der Stickstoff überhaupt nicht mehr im Körper vorhanden.

### 3. Einwirkung von Hydroxylamin auf das Oxydationsprodukt des Anhydrolupinins.

Es wurde zuerst das Oxydationsprodukt des Anhydrolupinins hergestellt, ohne dieses jedoch der Destillation im Vakuum zu unterwerfen. Die gewonnenen 7,5 g wurden in etwa 50 ccm Wasser gelöst, mit der aequimolekularen Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht. Bei Zugabe von Hydroxylaminchlorhydrat hellte sich die Flüssigkeit stark auf. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich die Masse nicht verändert. Darauf wurde

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie 27, 224.

eine Stunde lang auf dem Wasserbade digeriert und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben 7,6 g eines braungelb gefärbten Öles zurück.

Dieses Produkt wurde einer Rektifikation im Vakuum unterzogen. Zwischen 118—120° und bei 9 mm Druck ging ein ganz schwach gelb gefärbtes Öl über. Die Ausbeute betrug 6,9 g. An der Luft veränderte das Produkt sein Aussehen nicht; in wäßriger Lösung reagierte es wohl infolge einer Beimengung schwach alkalisch. Es löste sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther; unlöslich war es in Petroläther.

### 4. Versuche, Salze des Körpers darzustellen.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu einer salzsauren Lösung des Körpers entstand kein Niederschlag. Nach einstündigem Stehen der Lösung trat bereits Ausscheidung von metallischem Gold ein und nach Verlauf mehrerer Stunden hatte sich an den Wandungen des Gefäßes ein Goldspiegel abgesetzt.

Auf Zugabe von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung von 0,2 g des oximierten Körpers trat ebenfalls kein Niederschlag auf. Nach dem Eindunsten blieb eine zähe, klebrige Masse zurück.

Kristallisierende Salze der Jodwasserstoff- und Perchlorsäure waren ebenfalls nicht zu erhalten.

Gab man zu einer ätherischen Lösung des Körpers Pikrinsäure in demselben Lösungsmittel, so entstand ein flockiger Niederschlag, der auch nicht kristallin zu erhalten war.

Gesamtanalysen des Körpers ergaben folgende Resultate:

a) Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen:

1. 3,678 mg Substanz gaben 51,48 % C und 10,28 % H.
2. 4,448 mg Substanz gaben 51,77 % C und 10,42 % H.
3. 3,723 mg Substanz gaben 51,60 % C und 10,26 % H.

b) Stickstoffbestimmungen:

1. 4,920 mg Substanz gaben 9,82 % N.
2. 3,322 mg Substanz gaben 9,89 % N.

Für das aus dem Keton I entstandene Oxim I $C_9H_{16}N_2O$ berechnen sich aber

64,7 % C; 9,05 % H; 16,78 % N

und für das aus dem Keton II entstandene $C_7H_{12}N_2O$

60,02 % C; 8,64 % H; 20,01 % N.

Es erschien daher unwahrscheinlich, daß eins dieser Oxime entstanden war. Durch Ziehen der Quotienten war es auch nicht möglich, irgendeine Formel aufzustellen. Die Aufklärung muß daher weiteren Versuchen überlassen bleiben.

Es wurden dann zwei Kohlenstoff-Stickstoffanalysen nach Fritsch ausgeführt. Die Resultate waren folgende:

| | Gefunden: | | Errechnet Oxim I: | Errechnet Oxim II: |
|---|---|---|---|---|
| C = | 55,82 % | und 55,3 % | 64,7 % | 60,07 %. |
| N = | 1,74 % | und 1,71 % | 16,78 % | 20,01 %. |

Auch bei diesem Körper war also der Stickstoff nach Fritsch nicht nachzuweisen.

Ich analysierte dann das reine Lupinin nach Fritsch und fand folgende Werte:

| | Gefunden: | Gefunden: | Errechnet: |
|---|---|---|---|
| C = | 70,6 % | 70,7 % | 70,95 %. |
| N = | 8,35 % | 8,41 % | 8,30 %. |

Ebenso wurde das im Vakuum destillierte Anhydrolupinin der Analyse nach Fritsch unterworfen:

| | Gefunden: | Gefunden: | Errechnet: |
|---|---|---|---|
| C = | 79,3 % | 79,25 % | 79,45 %. |
| N = | 9,81 % | 9,60 % | 9,26 %. |

Im Lupinin und Anhydrolupinin war also der Stickstoff nach Fritsch nachweisbar.

War aber in dem mit Hydroxylamin behandelten Oxydationsprodukt ein Oxim entstanden, so konnte der Körper zu denen gerechnet werden, die nach Daferts Angaben der Analyse nach Fritsch unzugänglich sind, da in ihm der Stickstoff direkt mit dem Sauerstoff verbunden ist.

Es wurde daher ein Körper mit derselben Atomgruppierung =NOH, das Acetoxim, der Analyse nach Fritsch unterworfen. Die Resultate waren folgende:

| | Gefunden: | Gefunden: | Errechnet: |
|---|---|---|---|
| C = | 49,5 % | 49,4 % | 49,3 %. |
| N = | 0,8 % | 0,8 % | 19,17 %. |

Aus diesen Ergebnissen darf geschlossen werden, daß die Oxime der Stickstoffbestimmung nach Fritsch nicht zugänglich sind.

### 5. Untersuchung des bei der Oxydation des Anhydrolupinins ausgeschiedenen Braunsteins.

Der bei der Oxydation des Anhydrolupinins aus Aceton sich abscheidende Braunstein wurde nach dem Absaugen mehrmals mit Wasser ausgekocht und die

hellbraun gefärbte Flüssigkeit mit Tierkohle bis zur fast vollständigen Entfärbung geschüttelt und abermals filtriert. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wurde sie mit Silbernitrat versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die eine Hälfte des amorphen Körpers wurde mit Wasser angeschlemmt und auf dem Wasserbade erwärmt. In diese neutral reagierende Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dabei schied sich Silbersulfid in reichlicher Menge ab. Nach dem Filtrieren reagierte die Lösung sauer. Etwa $^4/_5$ der Flüssigkeit wurden abdestilliert. Am Kühlerabfluß angebrachtes blaues Lackmuspapier blieb unverändert; das Destillat war geruchlos und reagierte neutral; der in dem Kolben verbliebene Anteil zeigte saure Eigenschaften. Einige Tropfen des Restes wurden mit Wasser verdünnt, einige Tropfen Essigsäure hinzugegeben und mit einer Lösung von Calciumchlorid versetzt. Nach wenigen Minuten entstand ein feiner Niederschlag, der sich noch während der nächsten 10 Minuten erheblich vermehrte. Es war Calciumoxalat ausgeschieden.

Die andere Hälfte des Silbersalzes wurde getrocknet und zerrieben. Mit dem pulverisierten Salz wurden zwei Mikrosilberbestimmungen ausgeführt.

1. 14,16 mg Substanz gaben 8,85 mg Ag = 62,4 % Ag.
2. 5,334 mg Substanz gaben 3,50 mg Ag = 65,6 % Ag.

Errechnet wurden für Silberoxalat: 71,0 % Ag.

Die Differenz in den Bestimmungen ist damit zu erklären, daß der Körper beim Verbrennen verpufft.

## IX.

### 1. Einwirkung von Mandelsäure auf Lupinin.

1 g Lupinin und 0,95 Mandelsäure wurden miteinander vermischt und mit etwa 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 Teil rauchender Salzsäure + 40 Teilen Wasser) übergossen und gelöst. Die Flüssigkeit wurde dann 24 Stunden lang auf dem Wasserbade in einem kleinen Kölbchen mit aufgesetztem Trichter als Rückflußkühler erhitzt. Darauf wurde solange eingeengt, bis die Salzsäure vertrieben war. Es hinterblieb eine zähsirupöse, braune Masse, die in etwa 15 ccm Wasser zu einer nicht ganz blanken Flüssigkeit gelöst wurde. Mit Ammoniak alkalisch gemacht, entstand eine starke, weiße Fällung. Im Scheidetrichter wurde mit Äther gerade so lange geschüttelt, bis die Flüssigkeit eben klar geworden war. Ein Teil des Äthers wurde abdestilliert, der Rest verdunstet. Es hinterblieb ein sirupöser, gelber Rückstand von 0,75 g. Die eine Hälfte wurde mit Bromwasserstoffsäure, die andere mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert. Die Brombestimmung des ersten Salzes, das in schönen Nadeln kristallisierte, die bei 109° schmolzen, ergab folgendes Resultat.

*Brombestimmung in der Natriumcarbonatschmelze.*

0,1120 g Substanz gaben 0,0860 g Ag = 32,6 %.

Errechnet wurden für das bromwasserstoffsaure Salz des Mandelsäurelupinins 20,8 % Brom, und für das bromwasserstoffsaure Lupinin 31,97 % Brom. Das bromwasserstoffsaure Lupinin schmilzt nach Gerhard[1] zwischen 163—171°.

[1] Arch. 235, 349.

Die mit Salzsäure neutralisierte Lösung wurde fraktioniert mit Goldchlorid gefällt. Das aus verdünntem Alkohol umgelöste Goldsalz kristallisierte in feinen Nadeln. Die Kristalle der Fraktion I schmolzen bei F = 202 — 203°, die der zweiten Fraktion bei 203° und die der letzten Fraktion bei 210°.

Die Goldbestimmungen der Fraktionen I und III ergaben folgende Werte:

I. 0,0396 g Substanz gaben 0,015 g Au = 38,88 % Au.
III. 0,1188 g Substanz gaben 0,0459 g Au = 38,64 % Au.

Für das Lupiningoldchlorid errechnet sich 38,72 % Au. Für das Goldsalz des Mandelsäurelupininesters

$$C_{18}H_{25}O_2N \cdot HAuCl_4 = 30{,}65\ \%\ Au.$$

Danach war eine Veresterung nicht eingetreten; die Kristalle stellten das bromwasserstoffsaure Salz des Lupinins dar.

Bemerkenswert bleibt aber die Isolierung eines Lupiningoldchlorids vom Schmelzpunkt F = 210°, während Willstätter und Fourneau[1] für das Lupiningoldchlorid einen Schmelzpunkt von 190 — 197° angeben. Die sonst von mir dargestellten Goldsalze des Lupinins zeigten auch den von Willstätter und Fourneau angegebenen Schmelzpunkt. H. Steinsieck gelang auch einmal die Darstellung eines Lupiningoldchlorids vom F = 214°.

[1] Ber. 35, 1910 (1904).

2. Versuch, das Lupinin mit Acetylmandelsäurechlorid zu verestern.

*Darstellung des Acetylmandelsäurechlorids.*

Das Acetylmandelsäurechlorid wurde analog dem Acetyltropasäurechlorid nach Wolffenstein-Mamlock[1] dargestellt.

3 g Mandelsäure wurden bei Zimmertemperatur mit 2,7 g Acetylchlorid übergossen, eine Stunde stehengelassen und die Reaktion auf dem Wasserbade beendet. Das überschüssige Acetylchlorid wurde unter Erwärmen abgesaugt. Es hinterblieb eine zähsirupöse braune Masse, die nach einigen Tagen kristallisierte. Der über Calciumchlorid getrocknete Körper schmolz bei 71°. Pfeiffer[2] nennt für Acetylmandelsäure 96° als Schmelzpunkt, während G. Dupart[3] ihn für die wasserfreie Säure bei 74—75° angibt.

Dann wurden 4 g Thionylchlorid hinzugesetzt und eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gelinde erwärmt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert, und der zurückbleibende Körper mehrfach mit etwas Benzol versetzt, das bei einer Temperatur zwischen 70—80° abgesaugt wurde. Es hinterblieb eine zähflüssige Masse, die auch nach längerem Stehen nicht kristallisierte. Das Produkt wurde dann in absolutem Alkohol gelöst und in viel Äther gegossen. Aus der anfangs milchigtrüben Flüssigkeit schieden sich bald feine weiße Kristalle aus. Sie wurden auf Ton abgepreßt. Der Schmelzpunkt lag bei 54°.

[1] B. 41, 723.
[2] B. 47, 1596.
[3] A. de Ch. et de Phys. 8, 30, 534, Dezember 1913.

1 g des erhaltenen Acetylmandelsäurechlorids wurden mit 1 g salzsaurem Lupinin 30 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei entwickelte sich lebhaft Chlorwasserstoff. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Körper in Wasser gelöst, mit Natriumhydroxyd alkalisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers verblieb ein gelbes Öl, das nicht kristallisierte. 0,4 g wurden in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und das Goldsalz fraktioniert gefällt. Der amorphe Niederschlag der beiden Fraktionen I und II wurde aus Alkohol umgelöst. Nach dem Erkalten schieden sich feine gelbe Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes I lag bei 170—175°, der des Goldsalzes II bei 196°.

Goldbestimmungen.

Goldsalz I: 0,1381 g Substanz gaben 0,0486 g Au = 35,2 % Au.
Goldsalz II: 0,1402 g Substanz gaben 0,054 g Au = 38,5 % Au.

Für das Goldsalz des Esters errechnen sich 30,65 % Au, für Lupiningoldchlorid 38,72 % Au. Danach ist anscheinend ein kleiner Teil verestert worden. Der Versuch wurde wiederholt; diesmal wurde zwei Stunden lang erhitzt und das Goldsalz in 4 Fraktionen gefällt. Es gelang jedoch nicht, ein reines Produkt zu fassen. Das dem Goldsalz des Veresterungsproduktes am nächsten kommende Goldsalz wies immer noch 3 % Gold zu viel auf.

### 3. Einwirkung von mandelsaurem Silber auf Bromlupinin.

3 g Bromlupinin wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von fein pulverisiertem

mandelsaurem Silber versetzt. Beim Schütteln verfärbte sich die Mischung sehr schnell, und nach einstündigem Digerieren auf dem Wasserbade hatte sich am Boden eine erhebliche Menge Ag·Cl abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde filtriert, der Alkohol verdunstet. Es hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Öl, das mit Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen wurde. Durch Schütteln mit Äther wurde die Mandelsäure entfernt. Die salzsaure Lösung wurde dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers kristallisierte die zurückbleibende Masse fast ganz. Sie wurde auf Ton abgepreßt. Die zurückbleibenden Kristalle schmolzen zwischen 102—104°.

*Goldsalz.*

Durchsichtige, feine, gelbe Prismen, die aus Methanol erhalten wurden und bei 172—175° unter Zersetzung schmolzen.

Goldbestimmungen:

1. 0,1210 g Substanz gaben 0,0374 g Au = 30,9 % Au.
2. 0,1499 g Substanz gaben 0,0462 g Au = 30,8 % Au.

Berechnet für $C_{18}H_{26}O_3N \cdot AuCl_4$: 30,65 % Au.

In dem erhaltenen Körper lag der Ester der Mandelsäure mit Lupinin vor.

## X. Einwirkung von metallischem Magnesium auf Bromlupinin (Grignard).

Die Monobrom- bzw. Jodprodukte des Lupinins ließen erwarten, daß sie sich bei Gegenwart von absolutem

Äther mit Magnesium vereinigen und Körper folgender Zusammensetzung geben würden:

$$C_{10}H_{18}N \cdot MgBr \text{ bzw. } -MgJ.$$

Die erhaltenen 1,1 g wasserfreies Bromlupinin wurden in etwa 30 ccm absolutem Äther gelöst. Dazu wurden 0,06 g Magnesiumsiumband gegeben. Eine Veränderung der bei Zimmertemperatur stehengelassenen Flüssigkeit war nach zwei Stunden nicht zu beobachten. Dann wurde mit aufgesetztem Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat lediglich ein Sieden des Äthers ein; das Magnesium blieb auch bei längerem Erwärmen unverändert. Auch nach Zugabe eines kleines Körnchens Jod fand keine Vereinigung der Base mit dem Magnesium statt. Als die abgekühlte, ätherische Lösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt wurde, entstand ein Pikrat, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 135—136° schmolz, also unverändertes Bromlupinin darstellte.

Ein weiterer Versuch wurde mit grobpulverisiertem Magnesium durchgeführt; auch hierbei blieb das Bromlupinin unverändert. Beide Magnesiumarten reagierten aber mit Jodmethyl nach etwa 30 Minuten sehr lebhaft.

Dann wurde grobpulverisiertes Magnesium, zusammen mit Jod, in einer Retorte erhitzt, um das Magnesium aktiver zu gestalten. Das mit diesem Präparat zwei Stunden lang erwärmte Bromlupinin blieb unverändert. Das Pikrat zeigte unveränderten Schmelzpunkt.

Das gleiche negative Ergebnis zeigte der folgende Versuch. In eine in Reaktion befindliche Lösung von Jodmethyl mit Magnesium wurde Bromlupinin in Äther

gelöst gegeben. Die Einwirkung des Halogenalkyls auf das Metall wurde sofort schwächer und hörte nach kurzer Zeit ganz auf.

Es blieb nun noch zu versuchen, ob es nicht gelingen würde, die Grignardierung bei höherer Temperatur zu erreichen.

Zu diesem Zweck wurden 0,5 g Bromlupinin in 20 g Amyläther gelöst, 0,03 g Magnesiumband, sowie ein Körnchen Jod hinzugegeben und erhitzt. Auch hier trat die erwartete Reaktion nicht ein, vielmehr schied sich am Boden des Gefäßes sehr bald ein brauner, harziger Körper ab, der auch bei den vorher beschriebenen Versuchen, jedoch erst nach längerem Stehen, auftrat. Wurde nun die filtrierte, amylätherische Lösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, so entstand ein teils gelber, teils rotbrauner harziger Niederschlag, der dem des Anhydrolupinins mit Pikrinsäure sehr ähnlich war. Daneben traten aber auch nach mehrstündigem Stehen warzenförmige, reingelbe Kristalle auf, deren Aussehen auf Bromlupininpikrat schließen ließ. Bemerkenswert war auch die Tatsache, daß die amylätherische Lösung auf Bayers Reagenz reduzierend wirkte. Anscheinend war ein ungesättigter Körper entstanden.

Der abgeschiedene harzige Körper löste sich sehr leicht in Wasser. Die Lösung reagierte neutral, besaß einen narkotischen, coniinartigen Geruch, reduzierte Bayersche Lösung und gab auf Zusatz von Silbernitrat einen weißgelben Niederschlag von Bromsilber. Nachdem diese Lösung mit Chlorsilber digeriert und filtriert war, wurde tropfenweise Goldchlorid hinzu-

gegeben. Der Niederschlag der beiden ersten Tropfen wurde abfiltriert und die nunmehr klare Lösung weiter mit Goldchlorid versetzt. Der Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umgelöst. Die erhaltenen feinen Prismen zeigten den Schmelzpunkt des Anhydrolupiningoldchlorids von 140—141°.

Goldbestimmung:

0,1435 g Substanz gaben 0,0575 g Au = 40,1 % Au.

Berechnet für $C_{10}H_{17}N \cdot HAuCl_4$: 40,14 % Au.

Da dies harzige Produkt sich auch bei den anderen Versuchen, jedoch erst nach längerem Stehen abschied, wurden 0,5 g Bromlupinin in 20 ccm absolutem Äther gelöst. Nach 48 Stunden hatte sich der in Äther unlösliche Körper in genügender Menge abgeschieden. Er wurde vom Äther getrennt, dann in Wasser aufgenommen, mit Silberchlorid digeriert und fraktioniert mit Goldchlorid wie eben beschrieben versetzt. Das aus verdünntem Alkohol umgelöste Salz schmolz bei 140—142°.

Seine Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 8,03 g Substanz gaben 3,212 mg Au = 40,0 % Au.
2. 9,446 g Substanz gaben 3,772 mg Au = 39,9 % Au.

Sehr viel langsamer erfolgte die Abscheidung des harzigen Produktes aus einer Lösung in Amyläther. Die ersten Abscheidungen ließen sich erst nach 8 Tagen erkennen. Kochte man die frischbereitete Lösung von Bromlupinin in Amyläther $^1/_2$ Stunde lang, schüttelte die erkaltete Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser aus, setzte mit Chlorsilber um und gab Goldchlorid hinzu, so entstand zunächst ein voluminöser,

amorpher Niederschlag, der nach etwa 24 Stunden kristallisierte. Das Salz schmolz zwischen 141—143°.

Die Goldbestimmung ergab:

0,1511 g Substanz gaben 0,0523 g Au = 34,6 % Au.

Für Bromlupiningoldchlorid berechneten sich 34,46 % Au. Es war also das Bromlupinin trotz der hohen Temperatur von 163° unverändert geblieben.

Beobachtet wurde außerdem, daß die Abscheidung des harzigen Körpers, des Anhydrolupininbromhydrats, bei Gegenwart von Jod sehr viel schneller einsetzte.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Grignardierung des Bromlupinins nicht gelang, wohl infolge der Labilität der Base. Mit Sicherheit konnte bei diesen Versuchen die Bildung von Anhydrolupininbromhydrat aus dem Bromlupinin festgestellt werden. Die Umlagerung erfolgt höchstwahrscheinlich so, daß das Halogen mit dem Wasserstoff des benachbarten Kohlenstoffs als Bromwasserstoff unter Bildung des Anhydrolupinins austritt. Der Bromwasserstoff wandert an das Stickstoffatom; es entsteht das bromwasserstoffsaure Anhyrolupinin.

## XI. Kondensation von Bromlupinin mit Piperidin.

1 g Bromlupinin wurde in etwa 30 ccm wasserfreiem Äther gelöst und zu dieser Lösung ein kleiner Überschuß einer äquimolekularen Menge Piperidin gegeben. Die Lösung veränderte sich auch nach längerem Stehen nicht. Als jedoch der größte Teil des Äthers abdestilliert war, traten vereinzelt kleine, farblose Kristallnadeln an den Wandungen auf. Nach vollständigem

Verdunsten des Äthers und weiterem 15 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade schieden sich in dem zurückgebliebenen Öl feine Kristallnadeln ab, die sich bei weiterem Erwärmen schnell vermehrten. Nach 2 Stunden wurde eine weitere Zunahme der Kristalle nicht mehr beobachtet. Auf Zugabe eines weiteren Grammes Piperidin schieden sich erneut, nach anfänglichem Auflösen der vorhandenen Kristalle, feine Nadeln, aber in größerer Menge aus. Dies wurde noch zweimal wiederholt, bis die Kristallbildung nicht mehr zunahm. Dann wurde noch $^1/_4$ Stunde lang im Salpeterbad am Rückflußkühler auf 165° erhitzt und darauf der Kühler entfernt, um das überschüssige Piperidin zu verjagen. In dem Kolben verblieb eine Kristallmasse, die von einem braunen Öl durchsetzt war. Die ganze Masse wurde auf eine Nutsche gebracht, abgesaugt und die Kristalle mehrmals mit Äther gewaschen. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigten die reinweißen Nadeln einen Schmelzpunkt von 235° und wurden sls bromwasserstoffsaures Piperidin identifiziert. Das in Äther gelöste Öl wurde dann fraktioniert mit je 5 ccm n/10 Salzsäure ausgeschüttelt. Die einzelnen Fraktionen wurden mit einer wäßrigen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Die entstandenen amorphen Pikrate wurden abgesaugt und in 96% Alkohol unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich aus den ersten Fraktionen feine Kristallnadeln aus, während die Pikrate der letzten Fraktionen derbe Kristalle darstellten, die sich zu Warzen zusammenschlossen. Die Pikrate der ersten fünf Fraktionen hatten einen Schmelzpunkt von 135° und stellten das

Pikrat des Piperidins dar. Der Schmelzpunkt der warzenförmigen Kristalle lag dagegen bei 96—97°.

*Chloroaurat.*

$C_{15}H_{30}N_2Au_2Cl_8$.

Mit einem Teil der letzten Fraktionen wurde durch Fällen mit Goldchlorid das Golddoppelsalz dargestellt. Es schied sich ein reingelb gefärbtes Salz ab, das nach dem Umlösen aus siedendem 96%igen Alkohol in feinen Warzen auskristallisierte. Der Schmelzpunkt lag bei 220°. Da der Schmelzpunkt dieses Goldsalzes nur 4° über dem des Piperidingoldchlorids liegt, wurde der Mischschmelzpunkt von beiden festgestellt. Er lag bei 200°.

Goldbestimmung.

1. 0,1500 g Substanz gaben 0,0652 g Au = 43,5 % Au.
2. 7,410 mg Substanz gaben 3,206 mg Au = 43,3 % Au.

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2Au_2Cl_8$: 43,06 % Au.

*Chloroplatinat.*

$C_{15}H_{30}N_2PtCl_6$.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes vom Kondensationsprodukt entstand nach wenigen Minuten ein glitzernder körnig-kristalliner Niederschlag. Die in Alkohol sehr leicht löslichen Kristalle schmolzen bei 243°.

Platinbestimmung.

1. 7,621 mg Substanz gaben 2,311 mg Pt = 30,3 % Pt.
2. 8,262 mg Substanz gaben 2,500 mg Pt = 30,3 % Pt.

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2PtCl_6$: 30,15 % Pt.

## XII. Kondensation von Bromlupinin mit Tetrahydrochinolin.

1 g Bromlupinin wurde mit der doppelten äquimolekularen Menge Tetrahydrochinolin versetzt und 5 Stunden lang mit aufgelegtem Uhrglas auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei wurde die Flüssigkeit allmählich braun. Eine kleine Menge wurde in wenig Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und ein Tropfen Silbernitratlösung zugegeben. Es trat eine deutliche Abscheidung von Bromsilber ein. Eine Kondensation war also eingetreten. Dann wurde mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, um darauf derselben Manipulation nacheinander mit je 5 ccm n/10 Salzsäure unterzogen zu werden. Die einzelnen Fraktionen wurden darauf mit wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt. Die Fraktionen 1—4 lieferten einen fleischfarbenen Niederschlag, bei 5 und 6 schlug die Farbe mehr in Gelb um, 7—12 waren reingelb. Da der amorphe Niederschlag auch nach mehreren Tagen nicht kristallisierte, wurde aus 70% Alkohol umgelöst. Aus den Fraktionen 1—4 schied sich ein rotbraunes Pikrat aus, das sich zu Krusten vereinigte. Das Salz schmolz bei 91—94° unter Zersetzung. Das Pikrat der Fraktionen 5 und 6 war kristallin nicht zu erhalten; die der Fraktionen 7—12 bildeten sehr schöne Kristalle, die dem rhombischen Schwefel sehr ähnelten. Sie schmolzen bei 193° unter Zersetzung. Das Pikrat des Tetrahydrochinolins schmolz bei derselben Temperatur. Da der Mischschmelzpunkt keine Depression zeigte, war das Pikrat der Fraktionen 7—12 das des Tetrahydrochinolins;

das Pikrat der Fraktionen 1—4 war das des Kondensationsproduktes. Es gelang jedoch nicht, irgendein anderes Salz dieses Körpers darzustellen. Goldchlorid wurde sofort zu metallischem Gold reduziert, Platinchlorid bei gelindem Erwärmen. Das Perchlorat blieb als Öl zurück; ebenso war das Jodhydrat kristallin nicht zu erhalten.

## XIII. Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Lupinin.

1 g Lupinin wurde in 30 ccm Äther gelöst und hierzu zunächst die vierfache molare Menge 10%ige wäßriger Kalilauge und die doppelte molare Menge chlorkohlensaures Äthyl gegeben. Der Äther wurde milchig trübe. Nach kurzem Schütteln verschwand der stechende Geruch des Chlorkohlensäureesters; die ätherische Lösung blieb klar. Darauf wurden abermals Ester und Kalilauge in derselben Menge hinzugegeben und solange geschüttelt, bis der Äther beim Stehen klar blieb. Dann wurde die wäßrige, alkalisch reagierende Schicht vom Äther getrennt und nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt und mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser geschwenkt. Nach Trennung der beiden Schichten wurde der Äther zur Entfernung der Säure mit Natriumcarbonatlösung behandelt, von ihr getrennt, durch ein Natriumsulfatfilter gegeben und abdestilliert. Es hinterblieb ein kaum wägbarer Rückstand, der nach Amylalkohol roch. In Waser und Salzsäure war er unlöslich und auf Zusatz von Alkaloidfällungsreagentien verhielt er sich indifferent.

Die vereinigten salzsäurehaltigen Ausschüttelungen wurden mit 10% Natronlauge versetzt; dabei entstand ein weißer Niederschlag. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 0,9 g eines hellgelb gefärbten Öles, aus dem sich nach etwa $^1/_2$ stündigem Stehen an der Luft Kristalle ausschieden; der größere Teil blieb jedoch auch bei längerem Stehen flüssig. Die Kristalle wurden abgesaugt, auf Ton abgepresst, getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert. Durch ihren Schmelzpunkt und das Goldsalz wurden sie als unverändertes Lupinin identifiziert.

Der abgesaugte flüssige Anteil kristallisierte nicht; auch an der Luft stehen gelassen, blieb er unverändert. In Petoläther löste sich das alkalisch reagierende Öl beim Erwärmen auf, schied sich jedoch beim Erkalten unverändert wieder aus.

Salze vom Chlorkohlensäureester des Lupinins.

*Goldsalz.*

0,2 g des Öles wurden in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Goldchlorid versetzt. Es entstand ein hellgelb gefärbter, amorpher Niederschlag, der sich nach einigen Stunden als kleine Warzen absetzte. Aus heißem, 90%igem Alkohol kristallisierte das Salz ebenfalls in kleinen Warzen, die bei 134—135° schmolzen. Ein Mischschmelzpunkt mit Lupiningoldchlorid, das bei 196—197° schmilzt, lag zwischen 110—115°. Das Salz kristallisierte ohne Kristallwasser.

Goldbestimmungen.

1. 16,81 mg Substanz gaben 5,678 mg Au = 33,8 % Au.
2. 15,98 mg Substanz gaben 5,378 mg Au = 33,7 % Au.

Errechnet wurden für den Ester 33,92 % Au.

*Pikrat.*

0,2 g Ester wurden in Äther gelöst und zu dieser Lösung eine Lösung von Pikrinsäure in Äther gegeben. Es entstand ein gelber Niederschlag. Nach einiger Zeit schieden sich schneeflockenartige Kristalle ab. Aus heißem, 90%igem Alkohol ließen sich diese als sehr schöne Nadeln, die sich teils zu Rosetten vereinigten, umkristallisieren. Sie schmolzen bei 182°.

Das salzsaure Salz des Esters war kristallin nicht zu erhalten.

---

Vorliegende Arbeit wurde im Laufe der letzten fünf Semester im pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Sie wurde auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. J. Gadamer in Angriff genommen und unter seiner Leitung durchgeführt. Ich spreche Herrn Geheimrat Gadamer für seine Anregung und die mir jederzeit gern gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.

Braunschweig, im Mai 1926.

## Lebenslauf.

Ich, Detlev Heinrich Kurt Höllwig, wurde am 1. Juni 1894 als ältester Sohn des praktischen Arztes Dr. med. Detlev Höllwig zu Gettorf, im Kreise Eckernförde, Schleswig-Holstein, geboren und besitze die preußische Staatsangehörigkeit. In meinem Geburtsorte besuchte ich drei Jahre lang die Volksschule, erhielt für Sexta und Quinta einen Privatlehrer und besuchte von Quarta an das Realgymnasium zu Rendsburg. Im Oktober 1912 verließ ich die Schule mit der Reife für Oberprima, um Apotheker zu werden. Meine Lehrzeit als Eleve begann ich am 1. Januar 1913 in der Hofapotheke zu Kiel. Im August 1914 trat ich als Kriegsfreiwilliger in das Infanterieregiment 85 ein und stand bei diesem Regiment bis Mitte Januar 1916 im Felde. Mit meiner Beförderung zum Offizier wurde ich in das Infanterieregiment 118 versetzt und machte bei diesem Truppenteil den Feldzug bis zum Kriegsende mit. Ich war zweimal verwundet und erwarb an Auszeichnungen die eisernen Kreuze I. und II. Klasse, das Ritterkreuz des Hausordens von Hohenzollern mit Schwertern, die hessische Tapferkeitsmedaille und das Verwundetenabzeichen. Nach Verabschiedung aus dem Heere bereitete ich mich zur Ablegung des Abiturienten-

examens vor und bestand diese Prüfung am 9. Dezember 1919 am Reformrealgymnasium zu Kiel. Ich trat dann wieder als Apothekereleve in die Hofapotheke in Kiel ein und legte im März 1920 in Schleswig das Apothekervorexamen ab. Vom Wintersemester 1920/21 bis Sommersemester 1922 studierte ich in Kiel Pharmazie und bestand daselbst im November 1922 das Apothekerstaatsexamen mit „sehr gut". Von da ab widmete ich mich dem Studium der Chemie am pharmazeutisch-chemischen Institut zu Marburg. Im April 1923 bestand ich beide chemischen Verbandsexamina.

Das Rigorosum bestand ich am 2. Oktober 1926. Seitdem halte ich mich in Braunschweig auf und bin daselbst als Assistent am pharmazeutisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule angestellt.

Meine akademischen Lehrer waren in Kiel: Diels, Dieterici, Horrmann, Kißhalt, Mumm, Reinke, Schroeder, Tischler; in Marburg: Gadamer, Troeltsch, Weigel.